Über die Einwirkung von aromatischen Diazoverbindungen auf α-β-ungesättigte Säuren und ihre Derivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

ERNST-EBERHARD BÜCHNER

aus Düsseldorf.

MARBURG 1938

DISSERTATIONS-VERLAG G. H. NOLTE DÜSSELDORF

Als Dissertation angenommen am 21. 12. 1937

Berichterstatter: Prof. Dr. Meerwein

Tag der mündlichen Prüfung 22. 12. 1937

Dekan: Professor Dr. Taeger

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEM VATER

UND DEM ANDENKEN MEINER MUTTER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555610_0222

INHALT

A. Theoretischer Teil 1

B. Experimenteller Teil 14

I. Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Zimtsäure . . . 14

a) Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure . 15

b) Einwirkung von p-Tolyldiazoniumchlorid auf Zimtsäure . 15

c) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure 16

d) Einwirkung von o-p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure 17

e) Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure 18

f) Einwirkung von o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure 19

g) Einwirkung von p-Methoxybenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure 20

h) Einwirkung von diazotierter Sulfanilsäure auf Zimtsäure 21

II. Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumhaloid auf Derivate der Zimtsäure 22

a) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf p-Oxyzimtsäure 22

b) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf p-Methoxyzimtsäure 22

c) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf p-Chlorzimtsäure 23

d) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf m-Oxyzimtsäure 24

e) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäurenitril 25

f) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäuremethylester 25

g) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumbromid auf Zimtsäuremethylester 27

III. Versuche mit Fumar- und Maleinsäure-dimethylester . . . 28

a) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Maleinsäuredimethylester 28

b) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Fumarsäuredimethylester 30

IV. Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Crotonsäure und deren Methylester 32

a) Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Crotonsäure 32

b) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Crotonsäuremethylester 33
c) Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Crotonsäuremethylester 35
d) Einwirkung von o-p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid auf Crotonsäuremethylester 36
V. Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Phenylpropiolsäure und ihren Methylester 37
a) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Phenylpropiolsäure 37
b) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Phenylpropiolsäuremethylester 38
VI. Einwirkung von Diazoniumhaloiden auf Aceton . . . 38
a) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Aceton 40
1—8) Versuche mit wässrigen Lösungen von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid 40
9) Umsetzung von festem p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid mit Aceton 41
b) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumbromid auf Aceton 41
c) Der Einfluß einiger Substituenten in der Diazoverbindung auf die Bildung von Monochloraceton 41
1) Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Aceton . 41
2) Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Aceton 42
3) Einwirkung von o-p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid auf Aceton 42
4) Einwirkung von p-Methoxybenzoldiazoniumchlorid auf Aceton 42

THEORETISCHER TEIL.

Der Kupplungsvorgang aromatischer Diazoverbindungen beruht nach den Untersuchungen von K. H. Meyer[1]) auf einer primären Anlagerung der Diazoverbindungen an die durch geeignete Substituenten aktivierte aromatische Doppelbindung. Diese Auffassung konnte durch den Nachweis gestützt werden, daß auch ungesättigte aliphatische Substanzen mit aktiven Doppelbindungen, z .B. die Enoläther, das Butadien und ähnliche Verbindungen, mit Diazoverbindungen unter Bildung von Azofarbstoffen reagieren[2]).

Auffallenderweise scheint die Einwirkung von aromatischen Diazoverbindungen auf α-β-ungesättigte Carbonylverbindungen, deren besonders große Neigung zu den verschiedensten Additionsreaktionen seit langem bekannt ist, von einer einzigen, noch zu erörternden Ausnahme abgesehen, bisher nicht untersucht worden zu sein, obwohl man auf Grund der K. H. Meyerschen Auffassung vom Mechanismus der Kupplungsreaktion gerade bei diesen Verbindungen das Eintreten einer Reaktion unter primärer Anlagerung der Diazoverbindung an die Kohlenstoffdoppelbindung erwarten durfte.

In der Tat fanden vor kurzem H. Meerwein und K. van Emster[3]), daß sämtliche α-β-ungesättigte Carbonylverbindungen, d. h. also die α-β-ungesättigten Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren, sowie ihre Derivate unter geeigneten Bedingungen mit aromatischen Diazoverbindungen reagieren.

Hierbei entstehen jedoch keine Azoverbindungen, vielmehr wird im Laufe der Reaktion der Stickstoff quantitativ abgespalten, und es wird das am α-Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom durch die der Diazoverbindung zu Grunde liegende Arylgruppe ersetzt.

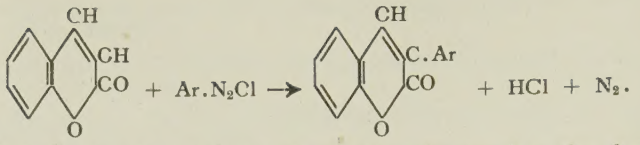
So erhielten sie aus Zimtaldehyd mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid den α-p-Chlorphenylzimtaldehyd:

$$C_6H_5.CH{:}CH.CHO + Cl.C_6H_4.N_2Cl \rightarrow C_6H_5.CH{:}C(C_6H_4.Cl).CHO + HCl + N_2;$$

Cumarin lieferte mit den verschiedensten Diazoverbindungen α-Aryl-Cumarine:

---

1) A. **398**, 74 (1913); B. **47**, 1745, (1914).
2) Dilthey, J. pr. **142**, 184 und 185 (1935).
3) Deutsche Patentanmeldung Sch. 108 001 IV c/12/o.



Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand in der Anwendung der vorstehend beschriebenen Reaktion auf α-β-ungesättigte Säuren und deren Derivate.

Die Reaktion vollzieht sich in schwach mineralsaurer, essigsaurer oder chloressigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat, Pyridinacetat oder den Alkalisalzen anderer schwacher Säuren, z. B. den Salzen der zu arylierenden Carbonsäuren. Zur besseren Durchmischung wird die wässrige Diazoniumsalzlösung mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt. Es scheint, daß dem Aceton außer seiner lösenden Eigenschaft noch eine spezifische, die Reaktion begünstigende Wirkung zukommt. Jedenfalls läßt es sich nicht mit gleichbleibendem Erfolg durch andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie Dioxan oder Alkohol ersetzen. Ein Zusatz von Cuprisalzen begünstigt den Ablauf der Reaktion außerordentlich. Die Reaktion verläuft je nach den angewandten Komponenten und der Acidität der Lösung zwischen + 5 und + 40° unter meist quantitativer Abspaltung des Stickstoffs. Nur in einzelnen, später noch zu besprechenden Fällen entsteht in geringer Menge die der Diazoverbindung entsprechende Azoverbindung.

Als erstes Beispiel für eine α-β-ungesättigte Säure wurde die Zimtsäure und ihre Substitutionsprodukte gewählt. Die Reaktion verläuft in diesem Falle insofern anomal, als im Laufe der Arylierung gleichzeitig die Carboxylgruppe fast vollständig als Kohlendioxyd abgespalten wird, so daß man anstelle der α-arylierten Zimtsäuren als Hauptprodukte Stilbene erhält.

$$C_6H_5.CH{:}CH.COOH + Ar.N_2Cl \rightarrow C_6H_5.CH{:}CH.Ar + HCl + N_2 + CO_2.$$

Die nebenher entstehenden α-arylierten Zimtsäuren konnten nur bei Verwendung von p-Chlor- und von p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in reinem Zustande isoliert werden. In den übrigen Fällen war ihre Menge so gering, daß eine Abtrennung von unveränderter Zimtsäure nicht gelang. Über die aus Zimtsäure mit den verschiedenen Diazoniumverbindungen erzielten Ausbeuten an substituierten Stilbenen gibt die folgende Tabelle Auskunft:

Diazoverbindung aus	Stilben	Ausbeute	
		ber. auf d. angew. Zimtsäure	ber. auf d. a) umges. Zimtsäure
Anilin	$C_6H_5CH{:}CHC_6H_5$	25 %	36,5 %
p-Toluidin	$C_6H_5CH{:}CHC_6H_4[4]CH_3$	31,8 %	48,8 %

a) Unter Berücksichtigung der wiedergewonnenen Zimtsäure.

Diazoverbindung aus	Stilben	Ausbeute ber. auf d. angew. Zimtsäure	Ausbeute ber. auf d. umges. Zimtsäure
p-Chloranilin	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[4]Cl$	53,5 %	68,8 %
o-p-Dichloranilin	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[2,4]Cl_2$	32,5 %	34,4 %
p-Nitranilin	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[4]NO_2$	48,0 %	58,4 %
o-Nitranilin	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[2]NO_2$	32,0 %	43,9 %
p-Anisidin	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[4]OCH_3$	49,2 %	—
Sulfanilsäure	$C_6H_5CH:CHC_6H_4[4]SO_3Na$	42,4 %	77,5 %

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die tatsächlich isolierten Mengen an reinen Stilbenen; die wirklich entstehenden Stilbenmengen dürften in den meisten Fällen wesentlich größer sein, da es nicht immer leicht war, die Stilbene von den nebenher entstehenden Produkten zu trennen. Aus den angegebenen Ausbeutezahlen läßt sich daher nicht absolut sicher erkennen, in welchem Grade die verschiedenen Substituenten den Ablauf der Reaktion begünstigen. Immerhin kann man aus der Zusammenstellung entnehmen, daß sog. negative Substituenten wie Cl, SO_3Na, NO_2 in p-Stellung zur Diazogruppe günstig wirken; aber auch die positivierend wirkende Methoxyl-Gruppe scheint, wie die relativ hohe Ausbeute an p-Methoxystilben ergibt, einen günstigen Einfluß auf den Reaktionsverlauf auszuüben. o-Substitution wirkt, wie am Beispiel des o-Nitro- und o-p-Dichlor-benzoldiazoniumchlorids zu entnehmen ist (Stilbenausbeute 32,0, bezw. 32,5%) jedenfalls infolge einer sterischen Hinderung nachteilig.

Der Einfluß einer Substitution in der Zimtsäure auf den Reaktionsverlauf ließ sich nur recht unvollkommen untersuchen, da die meisten substituierten Zimtsäuren wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht oder doch nur recht mangelhaft mit den Diazoverbindungen reagieren. Die relativ leicht lösliche p-Methoxy- und p-Oxyzimtsäure liefern mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid die Stilbene

$CH_3O[4]C_6H_4.CH:CH.C_6H_4[4]Cl$ und $HO.[4]C_6H_4.CH:CH.C_6H_4[4]Cl$

in einer Ausbeute von 61,2% bezw. 56,4%. Die schwer lösliche p-Chlorzimtsäure ergab dagegen nur 8% p-p'-Dichlorstilben, und mit der noch schwerer löslichen p-Nitrozimtsäure konnte auch bei Verwendung größerer Acetonmengen keine Umsetzung erzielt werden.

Von diesen Versuchen ist derjenige mit der p-Oxyzimtsäure insofern bemerkenswert, als diese Säure als Phenol naturgemäß auch befähigt ist, mit Diazoverbindungen unter Bildung von Oxyazofarbstoffen zu reagieren. Maßgebend für den Ablauf der Reak-

tion in der einen oder anderen Richtung ist die Reaktion der Lösung. In alkalischer Lösung erfolgt die normale Kupplung zum Azofarbstoff, die in hinreichend saurer Lösung zugunsten der Arylierungsreaktion unterbleibt. Der Aciditätsgrad der Lösung, bei der der Kupplungsvorgang ausbleibt, ist je nach dem angewandten Phenol verschieden und muß für den Einzelfall ausprobiert werden. Je nach der Kupplungsfähigkeit des Phenols arbeitet man in essigsaurer, chloressigsaurer oder schwach mineralsaurer Lösung.

Die Ausbeuten an Arylierungsprodukten, im vorliegenden Falle also an Stilbenen, werden durch eine Reihe von Nebenreaktionen beeinträchtigt. In geringer Menge entstehen, als Produkte einer normalen Sandmeyerschen Reaktion, Halogenbenzole:

$$Ar.N_2Cl \rightarrow Ar.Cl + N_2;$$

Die hauptsächlichste und störendste Nebenreaktion besteht in der Bildung der sogen. Diazoharze, über deren Natur und Bildungsmechanismus fast nichts bekannt ist[4]). Ihre Bildung erfolgt vorwiegend in neutraler oder schwach saurer Lösung. Mit zunehmender Acidität der Lösung nimmt die Bildung der Diazoharze ab; da aber auch die Arylierungsreaktion durch zunehmende Acidität der Lösung beeinträchtigt und schließlich vollständig verhindert wird, gibt es für die Arylierung eine optimale Wasserstoffionenkonzentration, die für jeden Einzelfall besonders ausprobiert werden muß. Ich habe daher, wenn die Bildung von Diazoharzen zu sehr in den Vordergrund trat, statt wie gewöhnlich in essigsaurer, in chloressigsaurer Lösung gearbeitet.

Eine dritte Nebenreaktion besteht in der Wechselwirkung der Diazoverbindung mit dem als Lösungsmittel angewandten Aceton. Diese überraschende Reaktion wird weiter unten noch eingehend besprochen.

Nach den Zimtsäuren wurden das Zimtsäurenitril und der Methylester der Zimtsäure untersucht.

Das Zimtsäurenitril reagiert recht glatt mit dem p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und liefert dabei in einer Ausbeute von 76,5% das bereits von v. Walther und Wetzlich[5]) beschriebene α-p-Chlorphenylzimtsäurenitril nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH{:}CH.CN + ClN_2[1]C_6H_4[4]Cl \rightarrow C_6H_5.CH{:}C(CN).C_6H_4[4]Cl + N_2 + HCl.$$

Die Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf den Zimtsäuremethylester führte insofern zu einem neuartigen Ergebnis, als es in diesem Falle gelang, das primäre Einwirkungs-

4) Jolles, Gazzetta, 66, S. 204, (1936).
5) J. pr. (2) **61**, 189, (1900).

produkt, nämlich das Anlagerungsprodukt von Cl. C_6H_4.... Cl an die Kohlenstoffdoppelbindung des Zimtsäureesters zu isolieren:

$$C_6H_5.CH{:}CH.COOCH_3 + ClN_2[1]C_6H_4[4]Cl \rightarrow C_6H_5.\overset{C_6H_4Cl}{\overset{\cdot}{C}}HCl.CH.COOCH_3.$$

Bei rascher Destillation im Vakuum entsteht aus diesem Anlagerungsprodukt unter Salzsäureabspaltung der α-p-Chlorphenylzimtsäure-methylester:

$$C_6H_5.CHCl.CH(C_6H_4Cl)CO.OCH_3 \rightarrow C_6H_5.CH{:}C(C_6H_4Cl)COOCH_3 + HCl.$$

Auch bei der Verseifung mit kalter n/2 alkoholischer Kalilauge wird Chlorwasserstoff abgespalten, und man erhält die auch aus Zimtsäure und p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid als Nebenprodukt gewonnene α-p-Chlorphenylzimtsäure. Die Ausbeute an dem primären Anlagerungsprodukt beträgt nur 30% der Theorie. Auch ein Versuch mit festem Diazoniumsalz unter Ausschluß von Wasser führte nicht zu einer besseren Ausbeute (31%), was aber wohl im wesentlichen mit der schwierigen Isolierung der Verbindung aus dem Reaktionsgemisch zusammenhängt.

p-Chlorbenzoldiazoniumbromid und Zimtsäuremethylester lieferten das ganz analog gebaute Anlagerungsprodukt

$$C_6H_5.CHBr.CH(C_6H_4Cl).COOCH_3$$

in einer Ausbeute von 26,3%.

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß sich auch bei der Einwirkung der Diazoverbindung auf Zimtsäure primär das Anlagerungsprodukt von Ar.... Cl an die Kohlenstoffdoppelbindung bildet; die so entstehenden α-Aryl-β-chlor-hydrozimtsäuren gehen jedoch unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd in Stilbene über.

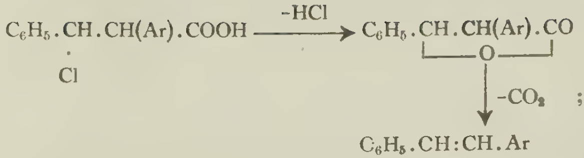
$$C_6H_5.CH{:}CH.COOH + ClN_2Ar \rightarrow N_2 + C_6H_5.\overset{Ar}{\overset{\cdot}{C}}HCl.CH.COOH;$$

$$C_6H_5.\overset{Ar}{\overset{\cdot}{C}}HCl.CH.COOH \rightarrow C_6H_5.CH{:}CH.Ar + HCl + CO_2.$$

Ganz ähnlich liefert die β-Brom-hydrozimtsäure bei der Behandlung mit Sodalösung glatt Styrol[6]). Der Grund für die gleichzeitige leichte Abspaltung von Halogenwasserstoff und Kohlendioxyd dürfte auf die Bildung instabiler β-Lactone zurückzuführen sein[7]):

---

6) Fittig, A. **195**, 135; (1879).
7) Einhorn, B. **16**, 2211, (1883)



Maleinsäure- und *Fumarsäure-dimethylester* reagieren recht glatt mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, und zwar unter ausschließlicher Addition von $Cl.C_6H_4$ .... Cl an die Kohlenstoffdoppelbindung. Eine Salzsäureabspaltung findet nicht statt, da, wie titrimetrisch festgestellt wurde, das ionogen gebundene Chlor des Diazoniumchlorids im Verlaufe der Reaktion vollkommen verschwindet (ein Teil natürlich als p-Dichlorbenzol und Monochloraceton). Man erhält den *p-Chlorphenyl-chlorbernsteinsäuredimethylester*,

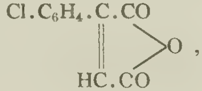
$$\begin{array}{c} Cl.C_6H_4.CH.COOCH_3 \\ \cdot \\ Cl.CH.COOCH_3 \end{array},$$

und zwar offenbar in den beiden sterisch möglichen Formen, von denen die eine vortrefflich kristallisiert und daher leicht rein zu erhalten ist, während die stereoisomere Form ein Öl darstellt, das sich von den nebenher entstehenden Produkten nicht abtrennen läßt und nur durch die Überführung in die p-Chlorphenylfumarsäure charakterisiert werden konnte. Die Ausbeute an kristallisiertem Ester betrug beim Maleinsäuremethylester 15,4%, beim Fumarsäuredimethylester 42,8% der Theorie.

Beim Erhitzen des kristallinischen Esters mit 2n-*alkoholischer* Kalilauge entsteht ausschließlich und in quantitativer Ausbeute die *p-Chlorphenylfumarsäure*

$$\begin{array}{c} Cl.C_6H4.C.COOH \\ \| \\ HOOC.CH \end{array},$$

während bei der Verseifung *in der Kälte* daneben eine kleine Menge *p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid*



isoliert werden konnte.

Verseift man den öligen Ester durch Kochen mit *alkoholischer* Kalilauge, so erhält man gleichfalls nur die p-Chlorphenylfumarsäure, während bei der Verseifung mit wässriger 2n-Natronlauge reichliche Mengen p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid entstehen. Die Ausbeute an p-Chlorphenyl-chlorbernsteinsäuredimethylester + p-Chlorphenylfumarsäure beträgt bei dem Maleinsäure-

dimethylesterversuch 40,0%, beim Fumarsäuredimethylesterversuch 69,6% der Theorie.

Die Versuchsergebnisse sind so zu deuten, daß die Anlagerung von Ar.... Cl an den Malein- und Fumar-säureester sowohl in cis-, wie in trans-Stellung erfolgt unter Bildung der beiden möglichen stereoisomeren Formen des p-Chlorpenyl-chlorbernsteinsäuredimethylesters. Auch die Salzsäureabspaltung scheint nach beiden möglichen Richtungen zu verlaufen, nur, daß bei der Verwendung von alkoholischer Lauge die primär entstehende p-Chlorphenylmaleinsäure in die Fumarsäure umgelagert wird, während bei der Verwendung wässriger Lauge sie größtenteils erhalten bleibt.

Durch einen besonderen Versuch habe ich festgestellt, daß die p-Chlorphenylmaleinsäure beim 4stündigen Kochen mit 2n-wässriger Natronlauge in der Tat nicht verändert wird. Erst vielstündiges Erhitzen mit 4—5n-wässriger Lauge führt einen teilweisen Übergang herbei.

Die Crotonsäure reagiert nicht so glatt mit Diazoverbindungen wie die Zimtsäure und die Ester der Malein- und Fumarsäure. Mit dem recht reaktionsfähigen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wurden nur 6,8% an α-p-Nitrophenyl-crotonsäure, $CH_3.CH:C(C_6H_4[4]NO_2).COOH$ erhalten.

Etwas günstiger verliefen die Versuche mit dem Crotonsäuremethylester. Mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid wurde ein Gemisch von wenig α-p-Chlorphenyl-crotonsäuremethylester (I) und viel α-p-Chlorphenyl-βchlorbuttersäuremethylester (II), dem primären Anlagerungsprodukt, erhalten.

I. $CH_3.CH:C(C_6H_4[4]Cl).COOCH_3$, 1,1%.
II. $CH_3.CHCl.CH(C_6H_4[4]Cl).COOCH_3$, 17,7%.

Auch mit p-Nitro- und o-p-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid ließen sich die primären Anlagerungsverbindungen nicht in reinem Zustande isolieren. Die Reaktionsprodukte wurden daher direkt in der Kälte mit alkoholischer Kalilauge verseift. Hierbei liefert das mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erhaltene Produkt unter gleichzeitiger Chlorwasserstoffabspaltung α-p-Nitrophenyl-crotonsäure, $CH_3.CH:C(C_6H_4[4]NO_2).COOH$, (9%), während aus der mit o-p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid entstehenden Verbindung ohne Salzsäureabspaltung die α-o-p-Dichlorphenyl-β-chlor-buttersäure, $CH_3.CHCl.CH(C_6H_3[2,4]Cl_2).COOH$, erhalten wurde (Ausbeute 22,4%).

Da es von Interesse war, zu erfahren, wie die Anlagerung der Diazoverbindung bei Säuren mit einem konjugierten System von Doppelbindungen verläuft, wurde die Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Cinnamylidenessigsäuremethylester, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.COOCH_3$, und Sorbinsäuremethylester, $CH_3.CH:CH.CH:CH.COOCH_3$, unter-

sucht. Es konnte jedoch in keinem Falle ein definiertes Umsetzungsprodukt isoliert werden.

Als Beispiel einer Acetylencarbonsäure wurde die Phenylpropiolsäure $C_6H_5C{:}C.COOH$ und deren Methylester gewählt. Aus der Säure entstand mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid das primäre Anlagerungsprodukt, die α-p-Chlorphenyl-β-chlor-zimtsäure,

$$C_6H_5.CCl{:}C(C_6H_4[4]Cl).COOH\ ,$$

die in Form ihres gut kristallisierenden Methylesters, allerdings nur in einer Ausbeute von 7,8% isoliert werden konnte.

Sehr überraschend verlief die Umsetzung des Methylesters der Phenylpropiolsäure mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid. Als einziges Reaktionsprodukt konnte ich den α-p-Chlorphenyl-β-chlor-hydrozimtsäuremethylester,

$$C_6H_5.CHCl.CH(C_6H_4[4]Cl).COOCH_3$$

isolieren (Ausbeute 11,7%), den ich, wie schon erwähnt, bereits aus Zimtsäuremethylester und p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid erhalten hatte. Bei der Reaktion war also eine Reduktion entweder des Phenylpropiolsäuremethylesters oder des primär entstehenden Additionsproduktes eingetreten. Auf diese auffallende Reaktion werde ich weiter unten in anderem Zusammenhange noch einmal zurückkommen.

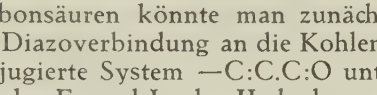
Als ein Spezialfall der vorstehend beschriebenen Arylierungsreaktion ist die im D.R.P. 508 395 beschriebene Darstellung von Arylchinonen durch die Einwirkung von Diazoverbindungen auf die wässrig-alkoholischen Lösungen von Chinonen anzusehen. Hierbei werden je nach den angewandten Mengenverhältnissen und der Natur der Diazoverbindung eins oder mehrere Wasserstoffatome des Chinons durch die der Diazoverbindung zu grundeliegende Arylgruppe ersetzt. Die Reaktion ist von Kvalnes[8]) eingehend untersucht worden und die Abhängigkeit der Ausbeuten an Arylchinonen von der Natur der angewandten Diazoverbindung festgestellt worden. Ebenso wie bei den von mir untersuchten Fällen reagieren auch bei der Darstellung der Arylchinone die negativ substituierten Diazoverbindungen am glattesten.

Über den Mechanismus der beschriebenen Reaktion läßt sich zunächst so viel sagen, daß die echten Diazoniumsalze jedenfalls nicht die Träger der Reaktion sind. In salzsaurer Lösung, d. h. unter Bedingungen, die die Bildung der Diazoniumsalze begünstigen, tritt die Umsetzung mit den α-β-ungesättigten Carbonylverbindungen nicht ein. Als Reaktionsträger bleiben danach nur die den Diazohydraten entsprechenden Diazohaloide der Formel Ar.N:N.Hlg, nach Hantzsch syn-Diazohaloide,

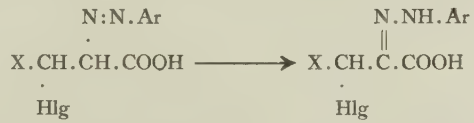
8) Am. Soc. 56, 2478 (1934).

übrig. Für diese Anschauung spricht, daß negative Substituenten, die nach Untersuchungen von Hantzsch[9])[10]) die Entstehung der Diazohaloide begünstigen, wie wir gesehen haben, auch günstig auf die Arylierungsreaktion einwirken. Diazonium-sulfate, -nitrate und -acetate, die nach Hantzsch keine Neigung zur Bildung von syn-Diazoverbindungen erkennen lassen, reagieren auch nicht oder nur höchst unvollkommen mit α-β-ungesättigten Carbonylverbindungen[11]). So ist es auch zu erklären, daß eine mit der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzte Benzoldiazoniumchloridlösung mit α-β-ungesättigten Carbonylverbindungen nur unter Anlagerung von $C_6H_5....Cl$, niemals unter Anlagerung von $C_6H_5....OCOCH_3$ reagiert.

Bei der Umsetzung der Diazohaloide mit den α-β-ungesättigten Carbonsäuren könnte man zunächst an eine primäre Anlagerung der Diazoverbindung an die Kohlenstoffdoppelbindung oder an das konjugierte System —C:C.C:O unter Bildung von Azoverbindungen der Formel I oder II denken:



Beide Möglichkeiten scheiden aus. Die Azoverbindungen vom Typus I würden sich sofort in die stabilen Phenylhydrazone von α-Ketosäuren umlagern,



die keine Neigung zur Abspaltung von Stickstoff besitzen. Eine 1-4-Addition im Sinne der Formel II wird dadurch ausgeschlossen, daß, wie H. Meerwein und K. v. Emster fanden, eine gleichartige Umsetzung der aromatischen Diazoverbindungen wie mit den α-β-ungesättigten Carbonylverbindungen auch mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Butadien, asymmetrischem Diphenyläthylen usw. stattfindet, die überhaupt keinen Sauerstoff enthalten.

Es bleibt danach nur übrig anzunehmen, daß die Diazohaloide primär unter Stickstoffabspaltung in die Radikale Ar und Halogen zerfallen und sich diese beiden Reste, anstatt sich wie bei der Sandmeyerschen Reaktion zu Halogenbenzolen zu vereini-

9) B. **33**, 2166 (1900).
10) von Schoutissen, Am. Soc. **55**, 4541 (1933).
11) H. Meerwein und K. v. Emster ist mit Hilfe von p-Chlorbenzoldiazoniumsulfat eine allerdings recht mangelhafte Arylierung des Cumarins gelungen. Wieland, A. **514**, 145 (1934), beschreibt eine Arylierung von Chinon mit Benzoldiazoniumacetat.

gen, an die Kohlenstoffdoppelbindung addieren. Da das Aryl das positivere, das Halogen das negativere Radikal darstellt, wird sich das Ar.... Hlg im gleichen Sinne wie die Halogenwasserstoffe addieren, d. h. das Aryl wird in die α-Stellung, das Halogen in die β-Stellung zur Carbonylgruppe treten, was, wie wir gesehen haben, mit den Erfahrungen übereinstimmt. Man kann annehmen, daß die katalytische Wirkung der Cuprisalze darauf beruht, daß dieselben entweder die Bildung der Diazohaloide begünstigen oder ihren Zerfall in Aryl und Halogen erleichtern. Auch die Sonderstellung des Acetons als Lösungsmittel kann auf eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Diazohaloide zurückgeführt werden. Die vorliegende Reaktion besitzt demnach ein über ihre präparative Anwendbarkeit hinausgehendes theoretisches Interesse für die Konstitution der Diazoverbindungen und kann als ein weiterer experimenteller Beleg für die Existenz der Diazohaloide angesehen werden. Ob es sich dabei um ein Gleichgewicht zwischen Diazoniumhaloiden und Diazohaloiden oder um einen allmählichen Übergang der heteropolaren in die homöopolare Form handelt, kann durch die vorliegenden Versuche nicht entschieden werden.

Die Diazohaloide Ar.N:N.Hlg entsprechen in dieser Formulierung den Halogenstickstoffverbindungen, denen sie auch hinsichtlich ihrer Explosivität vergleichbar sind. Man hat gegen diese bekanntlich zuerst von Kékulé aufgestellte Formulierung der Diazoverbindungen vor allem den Einwand erhoben, daß sie in ihren chemischen Eigenschaften den Halogenstickstoffverbindungen in keiner Beziehung gleichen. Bei Gelegenheit der oben beschriebenen Versuche habe ich nun eine Beobachtung gemacht, welche auf eine überraschende Analogie der Diazohaloide mit den Halogenstickstoffverbindungen hinweist. Bekanntlich sind eine Reihe von Halogenstickstoffverbindungen, wie z. B. der Chlorharnstoff, das Toluolsulfochloramid [12] [13] [14] und ähnliche Substanzen ausgezeichnete Chlorierungsmittel. Etwas Ähnliches trifft nun auch für die Diazohaloide zu. Ich habe bereits weiter oben auf eine Nebenreaktion hingewiesen, welche auf der Wechselwirkung der Diazohaloide mit dem als Lösungsmittel verwandten Aceton beruht. Diese Reaktion besteht in der Halogenierung des Acetons zu Monchlor-, bezw. zu Monobrom-aceton, wobei die Diazoverbindung zu dem entsprechenden Benzolderivat reduziert wird:

$$Ar.N{:}N.Hlg + CH_3.CO\ CH_3 \rightarrow CH_3.CO.CH_2Hlg + Ar.H + N_2 \ .$$

Da eine Halogenierung des Acetons durch ionogen gebundenes Halogen oder Halogenionen nicht in Frage kommt, kann dieselbe also nicht durch die Diazoniumhaloide, sondern nur durch die ho-

12) A. Detoeuf, Bl. (4) **31**, 102, 169 (1921).
13) Pastureau und Bader C. r. de l'Acad. d. s. **182**, 527 (1926).
14) Dakin, Cohen, Daufresne, Kenyon, C. 1916, II, 1047.

möopolar gebauten Diazohaloide bewirkt sein. Ich habe diese auffallende Reaktion näher untersucht, wobei ich mich im allgemeinen auf die quantitative Bestimmung des Chlor-, bezw. des Brom-acetons beschränkt habe; nur in einigen Fällen wurde das nebenher entstehende Benzolderivat isoliert.

Chlor- und Brom-aceton reagieren mit Fehlingscher Lösung nach der Gleichung[15]):

$$CH_3.CO.CH_2Hlg + 2CuO + 2NaOH = CH_3.CHOH.COONa + Cu_2O + NaHlg.$$

Durch Bestimmung des entstandenen Kupferoxyduls läßt sich, wie ich mich überzeugt habe, das Chlor- und Brom-aceton mit hinreichender Genauigkeit bestimmen.

Zunächst habe ich den Einfluß von Salzsäure, Cuprisalzen und Alkaliacetaten auf die Bildung des Monochloracetons untersucht. Angewandt wurden bei den folgenden Versuchen eine wässrige Lösung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, die aus 12,8 g p-Chloranilin ($^1/_{10}$ Mol), 40 g 25%ige Salzsäure, 16 g Eis und 7 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser bereitet und mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt war. Die Diazolösung wurde bis zum Beginn der Stickstoffentwicklung erwärmt, die je nach den angewandten Zusätzen zwischen 15° und 60° eintrat.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Ausbeute an Chloraceton bei verschiedener Acidität der Lösung, bei Anwesenheit und Abwesenheit von Kupfer(2)chlorid. Aus der Tabelle ersieht man, daß ein Zusatz von Salzsäure bei Abwesenheit von Kupfer(2)chlorid kaum einen Einfluß auf die Bildung von Monochloraceton, einen erheblichen dagegen in Gegenwart von Kupfer(2)salz ausübt.

Vers.-Nr.	$CuCl_2.2H_2O$ 4,25 g = 0,16 Mole	krist. Na-Acetat 22,0 g = 0,16 Mole	Mole freie HCl	% Chloraceton
1	—	—	0,012	14,3 %
2	—	—	0,075	13,3 %
3	—	—	0,30	13,4 %
4	—	+	—	6,7 %
5	+	—	0,075	24,9 %
6	+	—	0,90	14,6 %
7	+	+	—	44,6 %
8	+	Pyridinacetat 0,165 Mole	—	44,6 %

Ein Versuch mit festem p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid in Aceton suspendiert unter Zusatz von Kupfer(2)chlorid ohne Zusatz von Natriumacetat ergab nur 6,8% Monochloraceton, was jedenfalls mit der Schwerlöslichkeit des Diazoniumsalzes in Aceton zusammenhängt.

15) Zincke, B. 13, 2344 (1880).

Ein Versuch mit p-Chlorbenzoldiazoniumbromid unter Zusatz von Kupfer(2)bromid und Natriumacetat in den gleichen Molverhältnissen wie oben ergab 38,9% Monobromaceton.

An den vorstehenden Versuchen ist namentlich die starke, die Hologenierung des Acetons begünstigende Wirkung der Cuprisalze beachtenswert.

Wenn man voraussetzt, daß die Halogenierung des Acetons eine Reaktion der Diazohaloide ist, so müssen negative Substituenten, welche nach Hantzsch[9]) die Entstehung der Diazohaloide begünstigen, im gleichen Sinne auch auf die Halogenierung des Acetons einwirken. Daß dies tatsächlich zutrifft, zeigen die folgenden Versuche, die alle gleichartig unter Zusatz von 0,25 Molen Kupfer(2)chlorid. $2H_2O$ und 1,6 Molen kristallisiertem Natriumacetat auf 1 Mol Diazoverbindung ausgeführt worden sind.

Vers. Nr.	Diazoverbindung	% Chloraceton
9	Benzoldiazoniumchlorid	28,4 %
10(7)	p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid	44,6 %
11	p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid	41,5 %
12	o-p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid	64,8 %
13	p-Methoxybenzoldiazoniumchlorid	18,5 %

Besonders bemerkenswert ist die bei Verwendung von o-p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid erzielte Ausbeute von 64,8% Chloraceton. Bei den Versuchen 7, 11 und 12 wurde auch das aus der Diazoverbindung durch die Umsetzung mit dem Aceton entstehende Benzolderivat, nämlich Chlorbenzol bei Versuch 7, Nitrobenzol bei Versuch 11 und m-Dichlorbenzol bei Versuch 12 in Substanz isoliert. Diese Benzolderivate verdanken ihre Entstehung einer Reduktion der Diazoverbindung. Es scheint nun, daß die Bildung des Monochloracetons unter Umständen mit einem anderen Reduktions-Vorgang gekoppelt sein kann.

Wie ich weiter oben gesagt habe, entsteht bei der Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Phenylpropiolsäuremethylester anstelle des zu erwartenden α-p-Chlorphenyl-β-chlor-zimtsäuremethylesters dessen Reduktionsprodukt, der entsprechende Hydrozimtsäureester. Dieser Reduktionsvorgang ist nur unter gleichzeitiger Bildung von Monochloraceton zu verstehen. Das p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid wird in diesem Falle nicht zu Chlorbenzol reduziert, sondern geht in das p-p'-Dichlorazobenzol über, das tatsächlich bei dieser Reaktion, bei der außerdem die reichliche Bildung von Monochloraceton nachgewiesen wurde (29,3%), in Substanz isoliert werden konnte. Die Umsetzung des Phenylpropiolsäureesters mit dem p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid

9) B.33, 2166. (1900).

in Gegenwart von Aceton kann danach durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$C_6H_5.C{:}C.COOCH_3 + 3Cl.C_6H_4.N_2Cl + 2\ CH_3.CO.CH_3 =$$
$$C_6H_5.CHCl.CH(C_6H_4.Cl).COOCH_3 + 2\ CH_2Cl.CO.CH_3 +$$
$$+ 2\ N_2 + Cl.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.Cl.$$

Die Halogenierung des Acetons durch Diazoniumhaloide im Verein mit der beschriebenen Umsetzung derselben mit den α-β-ungesättigten Carbonylverbindungen erbringt, wie ich glaube, den ersten sicheren experimentellen Beweis für die bisher nur vermutete Existenz der Diazohaloide. Dies ist das theoretisch wichtigste Ergebnis der vorliegenden Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. EINWIRKUNG VON DIAZONIUMSALZEN AUF ZIMTSÄURE.

Der Ansatz für die Bereitung der Diazoniumsalzlösung war im allgemeinen der folgende:

1 Molekül Amin,
2½ Moleküle Salzsäure (25%ig),
1 Molekül Natriumnitrit, in der doppelten Gewichtsmenge Wasser gelöst,
eine der angewandten Salzsäure gleiche Gewichtsmenge Eis.

Die so bereitete Diazoniumsalzlösung fügt man zu einer auf 5° abgekühlten Auflösung von 1 Molekül Zimtsäure in einem der Diazoniumsalzlösung gleichen Volumen Aceton, in der 1,6—1,65 Moleküle kristallisiertes Natriumacetat suspendiert sind.

Die beiden Lösungen werden in einem Wittschen Kolben oder einer Woulffschen Flasche aus Jenaer Glas vermischt. Der Kolben ist mit einem Thermometer, Rührer mit Quecksilberverschluß und einem mit einem kleinen Rückflußkühler versehenen Gasableitungsrohr ausgestattet. Hierbei tritt im allgemeinen keine erkennbare Reaktion ein; dann fügt man eine Auflösung von 0,36 Molen Kupfer(2)chlorid, $2H_2O$ in möglichst wenig Wasser hinzu und setzt das Rührwerk in Gang. An das Gasableitungsrohr schließen sich ein mit A-Kohle versehenes Absorptionsrohr, ein Blasenzähler mit konzentrierter Schwefelsäure, zwei Absorptionsgefäße mit Natronkalk und ein Gefäß mit Chlorcalcium nebst einer Einrichtung zum Auffangen des Stickstoffs an.

Das Reaktionsgemisch wird sodann unter fortgesetztem kräftigem Rühren bis zum Beginn der Stickstoffentwicklung erwärmt und durch Erwärmen oder durch Abkühlen für eine gleichmäßige, nicht zu rasche Stickstoffentwicklung gesorgt. Bei den schwach basischen Aminen, z. B. bei dem o-p-Dichloranilin, ist für die Bereitung der Diazoniumsalzlösung eine größere Menge Salzsäure erforderlich; in diesem Fall wird nach der Diazotierung die überschüssige Salzsäure durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge neutralisiert.

a) Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure.

Reaktionsprodukt: Stilben, $C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_5$.

Angewandt: 11,6 g Anilin, ($^1/_8$ Mol),

50 g 25%ige Salzsäure,
50 g Eis,
9,0 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser;
18,5 g Zimtsäure ($^1/_8$ Mol),
150 ccm Aceton,
27,5 g Natriumacetat.$3H_2O$ (0,21 Mole),
5,3 g Kupferchlorid.$2H_2O$ in 10 ccm Wasser.

Aufgefangen: 0,7 g Kohlendioxyd, ber. 5,5 g; 2,8 l Stickstoff, ber. 2,8 l.

Reaktionstemperatur 26—30°; Dauer des Versuchs 2 Stunden.

Das ursprünglich homogene Reaktionsgemisch bestand nach der Reaktion aus einer schwarzbraun gefärbten Oberschicht und einer grünen Unterschicht. Man destilliert mit Wasserdampf, wobei zunächst Aceton, Monochloraceton und Chlorbenzol, dann das Stilben übergeht. Das Destillat wird ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Hierbei geht das Stilben bei 165—175° unter 12 mm Druck als schwach gelbliches, beim Abkühlen erstarrendes Öl über (5,7 g, entsprechend 25% der Theorie). Das Stilben wird durch Umkristallisieren aus Benzin (80—90°) gereinigt. F = 125°.

Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation wurden durch Hochvakuumsublimation 5,64 g unveränderte Zimtsäure zurückgewonnen (ca. 30%). Aus dem Sublimationsrückstand konnte keine α-Phenylzimtsäure isoliert werden.

b) Einwirkung von p-Tolyldiazoniumchlorid auf Zimtsäure.

Reaktionsprodukt:

p-Methylstilben, $C_6H_5.CH{:}CH[1]C_6H_4[4]CH_3$.

Angewandt: 13,4 g p-Toluidin ($^1/_8$ Mol),

50 g 25%ige Salzsäure,
50 g Eis,
9,0 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser;
18,5 g Zimtsäure ($^1/_8$ Mol),
150 ccm Aceton,
27,5 g Natriumacetat.$3H_2O$ (0,21 Mole),
5,3 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ in 15 ccm Wasser.

Aufgefangen: 2,6 g Kohlendioxyd, ber. 5,5 g; 2,8 l N_2, ber. 2,8 l N_2.
Reaktionstemperatur 29—30°; Dauer des Versuchs 3 Stunden.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei das Aceton, Chloraceton und evtl. gebildetes p-Chlortoluol übergehen. Das p-Methylstilben ist mit Wasserdampf nur wenig flüchtig. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird mit Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung zur Abtrennung der sauren Bestandteile mit wässrigem Ammoniak durchgeschüttelt; die benzolische Lösung ergab nach dem Trocknen und Abdestillieren des Benzols 14 g eines Öles, aus dem durch Destillation 7,6 g p-Methylstilben von Kp_2 150—165° erhalten wurden. (Ausbeute 31% der Theorie). Es wird durch zweimalige Kristallisation aus Aethanol gereinigt und bildet dann farblose, fluoresceierende Blättchen vom Schmelzpunkt 119,5° [16]). Aus den aus der ammoniakalischen Lösung durch Ansäuern erhaltenen sauren Bestandteilen konnten durch Sublimation im Hochvakuum 6,5 g Zimtsäure zurückgewonnen werden.

c) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure.

Reaktionsprodukte:

p-Chlorstilben, $C_6H_5.CH{:}CH[1]C_6H_4[4]Cl$ und
α-p-Chlorphenylzimtsäure,
$C_6H_5.CH{:}C(C_6H_4[4]Cl).COOH$.

Angewandt: 32,0 g p-Chloranilin (¼ Mol),

100 g 25%ige Salzsäure,
100 g Eis,
19 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser;
37 g Zimtsäure (¼ Mol) in 200 ccm Aceton,
55 g Natriumacetat.$3H_2O$ (0,41 Mole),
15 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ in 45 ccm Wasser.

Aufgefangen: 4,6 g Kohlendioxyd, ber. 11 g; 5,7 l N_2, ber. 5,6 l N_2. Reaktionstemperatur 17—19°; Dauer des Versuchs 2 Stunden.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei das Aceton, Monochloraceton und p-Dichlorbenzol (0,6 g, entsprechend 1,6%) übergehen. Die Wasserdampfdestillation wird unterbrochen, wenn keine Kristalle von p-Dichlorbenzol im Kühler mehr abgeschieden werden. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird mit 300 ccm Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung zur Abtrennung der sauren Bestandteile zweimal mit 100 ccm 2n-Ammoniak ausgeschüttelt, dem man zur Vermeidung der Emulsionsbildung vorher je 30 g Ammoniumchlorid zugesetzt hat. Nach einstündigem Stehen haben sich die Schichten getrennt. Die benzolische Lösung wird getrocknet und hinterläßt nach dem Abdestillieren des Benzols 41,1 g Rohstilben, das man im Vakuum

16) Mann, B. **14**, 1646. (1881).

destilliert. Die bei 196—197° und 13 mm übergehende Fraktion stellt fast reines p-Chlorstilben dar (28,8 g, entsprechend 53,5% Ausbeute). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig wurde ein schmelzpunktreines Stilben erhalten: F = 127,5—128° [17]).

Aus den nach dem Ansäuern der ammoniakalischen Lösung erhaltenen sauren Bestandteilen wurden durch Sublimation im Hochvakuum 8,1 g Zimtsäure zurückgewonnen.

Bei einem zweiten Versuch wurde auf 1 Mol Zimtsäure 1¼ Mol Diazoniumsalz angewandt. Die Aufarbeitung erfolgte in diesem Falle so, daß das p-Chlorstilben samt der unveränderten Zimtsäure von dem erhaltenen Reaktionsgemisch durch Vakuumdampfdestillation abgetrennt wurden. Auf diese Weise wurden 47,5% der Theorie an reinem p-Chlorstilben erhalten.

Aus dem Rückstand der Vakuum-Dampfdestillation konnte die α-p-Chlorphenylzimtsäure isoliert werden; zu dem Zwecke wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung mit Ammoniak durchgeschüttelt und die ammoniakalische Lösung angesäuert. Die sich abscheidende α-p-Chlorphenylzimtsäure wurde nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzin (80—90°) in reiner Form erhalten, F 181—182° (0,9 g).

124,7 mg Substanz entsprachen 4,87 ccm n/10 NaOH.

$C_{15}H_{11}O_2Cl$, Äquivalent: ber. 258,5, gef. 256.

Die Säure ist identisch mit der aus Versuch II, f erhaltenen.

d) Einwirkung von o-p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure.

Reaktionsprodukt:

o-p-Dichlorstilben, $C_6H_5.CH{:}CH[1]C_6H_3[2,4]Cl_2$.

Angewandt: 20,25 g o-p-Dichloranilin ($^1/_8$ Mol),
100 g Salzsäure (36%ig) (1 Mol),
10,0 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser.

Die so erhaltene stark saure Diazoniumsalzlösung wird durch vorsichtiges Zutropfenlassen einer Auflösung von 26,2 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser neutralisiert.

18,5 g Zimtsäure ($^1/_8$ Mol) in 200 ccm Aceton,
23,1 g Natriumchloracetat (0,198 Mole) in 50 ccm Wasser, hergestellt aus 18,7 g Monochloressigsäure und 16,5 g Natriumbicarbonat in 50 ccm Wasser,
5,3 g Cuprichlorid.$2H_2O$.

Aufgefangen: 2,4 g Kohlendioxyd, ber. 5,5 g; 2,52 l N_2, ber. 2,8 l N_2. Reaktionstemperatur 30°; Dauer des Versuchs 1½ Stunden.

Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes geht außer Aceton und Monochloraceton etwas 1,2,4-Trichlorbenzol (Kp 230°) über. Das Reaktionsgemisch wurde wie bei Versuch I, b angegeben aufgearbeitet. Das erhaltene Rohstilben (15,8 g) wurde

17) v. Walther und Wetzlich, J. pr. (2) 61, 196; (1900); F. 129°.

im Hochvakuum destilliert; die bei 160—165° unter 1 mm Druck übergehende Fraktion ist fast reines o-p-Dichlorstilben, das man am besten aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet hellgelbe Nadeln, die bei 77,5° schmelzen. Die Ausbeute an destilliertem Stilben betrug 10,1 g (32,5% der Theorie).

87,1 mg Substanz gaben 100,5 mg AgCl;
$C_{14}H_{10}Cl_2$, ber. 28,48% Cl, gef. 28,54% Cl.

Aus den sauren Bestandteilen wurden durch Sublimation 1,3 g Zimtsäure zurückgewonnen.

Verwendet man unter sonst gleichen Bedingungen anstelle von chloressigsaurem Natrium die äquivalente Menge Natriumacetat, so erhält man ein sehr dunkles Rohstilben, aus dem durch Destillation nur 5 g (16,1%) an reinem o-p-Dichlorstilben gewonnen wurden. Bei einem zweiten Versuch wurde die überschüssige Salzsäure, anstatt sie durch Natronlauge zu neutralisieren, durch Zugabe von 79 g Natriumacetat (0,585 Mole) abgestumpft. In diesem Falle betrug die Ausbeute an Rohstilben 14,8 g, an destilliertem o-p-Dichlorstilben 9,1 g (28,2%). Diese Ausbeuteangaben zeigen, daß bei der Darstellung des o-p-Dichlorstilbens bei größerer Acidität gearbeitet werden muß als bei den vorher beschriebenen Versuchen.

e) Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure.

Reaktionsprodukte:

p-Nitrostilben, $C_6H_5.CH{:}CH[1]C_6H_4[4]NO_2$ und
α-p-Nitrophenylzimtsäure,
$C_6H_5.CH{:}C(C_6H_4[4]NO_2).COOH$.

Angewandt: 17,25 g p-Nitranilin ($^1/_8$ Mol),
50 g Salzsäure (25%ig),
50 g Eis,
9 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser;
18,5 g Zimtsäure ($^1/_8$ Mol) in 150 ccm Aceton,
27,5 g Natriumacetat.$3H_2O$ (0,2 Mole),
5,3 g Cuprichlorid.$2H_2O$ in 15 ccm Wasser.

Aufgefangen: 1 g Kohlendioxyd, ber. 5,5 g; 2,54 l N_2, ber. 2,8 l N_2.
Reaktionstemperatur 14—17°; Dauer der Umsetzung 1¼ Stunden.

Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes gingen außer dem Aceton Monochloraceton und p-Chlornitrobenzol (0,75 g, F 83° nach einmaligem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol) über; geringe Mengen Nitrobenzol wurden am charakteristischen Geruch erkannt. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde wie bei Versuch I, b aufgearbeitet. Die Ausbeute an Rohstilben betrug 19,2 g, das einer Sublimation im Hochvakuum unterworfen wird. Das p-Nitrostilben sublimiert bei einem Druck von ½ mm bei einer Ofentemperatur von 167° in langen gelben

Nadeln, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig den Schmelzpunkt 155° zeigen[18]). Die Ausbeute an sublimiertem Stilben betrug 13,4 g, entsprechend 48% der Theorie. Aus den sauren Bestandteilen wurden durch Sublimation 3,4 g Zimtsäure zurückgewonnen. Der Rückstand der Sublimation wurde zweimal aus Ameisensäure und einmal aus Acetonitril umkristallisiert. Auf diese Weise wurden 0,8 g reiner p-Nitrophenylzimtsäure in fast farblosen Nadeln erhalten, die bei 228° schmolzen[19]).

135,04 mg entsprachen 4,98 ccm n/10 NaOH.

$C_{15}H_{11}O_4N$; Äquivalent ber. 269, gef. 271.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Natriumacetat durch chloressigsaures Natrium ersetzt. Zur Anwendung kamen bei sonst gleichen Gewichtsmengen der übrigen Reaktionsteilnehmer 0,33 Mole Natriumchloracetat, bereitet aus 31,5 g Monochloressigsäure, 28 g Natriumbicarbonat und 35 ccm Wasser. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben geschildert aufgearbeitet. Die Ausbeute an sublimiertem Stilben betrug 11,5 g, entsprechend 41% der Theorie. Bei Verwendung der doppelten Menge Cuprichlorid wird die Ausbeute an Stilben nicht erhöht: 12,5 g (44,5%).

f) Einwirkung von o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure.

Reaktionsprodukt:

o-Nitrostilben, $C_6H_5.CH{:}CH[1]C_6H_4[2]NO_2$.

Angewandt: 17,25 g o-Nitranilin ($^1/_8$ Mol),

50 g 25%ige Salzsäure und 50 g Eis,

9 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser;

18,5 g Zimtsäure ($^1/_8$ Mol) in 175 ccm Aceton,

23,2 g Natriumchloracetat in 50 ccm Wasser (0,2 Mole), bereitet aus 19,8 g Monochloressigsäure, 50 ccm Wasser und 17,6 g Natriumbicarbonat,

5,3 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$.

Aufgefangen: 1,6 g CO_2, ber. 5,5 g; 2,6 l N_2, ber. 2,8 l.

Reaktionstemperatur 25,5°; Dauer des Versuchs 1 Stunde.

Bei der Wasserdampfdestillation konnte das Auftreten von Monochloraceton und von Nitrobenzol nachgewiesen werden. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde wie in Versuch I, b beschrieben vorgenommen. Ein Teil des Reaktionsproduktes blieb beim Ausschütteln mit Benzol ungelöst (0,9 g). Bei der Sublimation im Hochvakuum verkohlte dieser Anteil ganz. Das Rohstilben (13,0 g) wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt. Die bei einem Druck von 2 mm von 150—158° übergehende Fraktion (8,7 g

18) Pfeiffer, Sergiewskaja. B. **44**, 1107 (1911).

19) v. Walther und Wetzlich, J. pr. (2) **61**, 181 (1900), F 224,5°.

=32%) ist reines o-Nitrostilben, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol gelbe Blättchen bildet, die bei 72° schmelzen. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Methanol wurde keine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes erzielt. Pfeiffer gibt für das o-Nitrostilben einen Schmelzpunkt von 76—78°[20]), Störmer und Prigge einen solchen von 72° an[21]). Aus den sauren Bestandteilen wurde durch Sublimation im Hochvakuum eine Menge von 5,5 g Zimtsäure zurückgewonnen.

Bei einem zweiten mit Natriumacetat (27,5 g) durchgeführten Versuch betrug die Ausbeute an Rohstilben 10,1 g, an reinem, destilliertem Stilben 5,1 g = 19% der Theorie.

g) Einwirkung von p-Methoxybenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäure.

Reaktionsprodukt:

p-Methoxystilben, $C_6H_5.CH{:}CH[1]C_6H_4[4]OCH_3$.

Angewandt: 15,4 g p-Anisidin ($^1/_8$ Mol),
50 g 25%ige Salzsäure,
50 g Eis,
9 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser;
18,5 g Zimtsäure ($^1/_8$ Mol) in 175 ccm Aceton,
27,5 g Natriumacetat.$3H_2O$,
5,3 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ in 20 ccm Wasser.

Aufgefangen: 1,8 g CO_2, ber. 5,5 g; 2,7 l N_2, ber. 2,8 l N_2.

Reaktionstemperatur: Zu Beginn der Reaktion 38°; dann wurde die Temperatur langsam bis auf 60° gesteigert. Dauer des Versuchs fast 4 Stunden.

Die Anwendung der hohen Reaktionstemperatur erwies sich als notwendig, da fast das gesamte Kupfersalz als unlösliches Salz ausgefällt wurde. Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes wurden Monochloraceton und p-Chloranisol als Nebenprodukte nachgewiesen, letzteres in einer Menge von 1,2 g. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde wie bei Versuch I, b beschrieben ausgeführt. Das erhaltene Rohstilben (15,8 g) wurde einer Sublimation im Hochvakuum unterworfen. Es sublimiert in feinen Nadeln bei einer Ofentemperatur von 165—175° und einem Druck von 1,5 mm. Erhalten wurden 12,9 g sublimiertes Stilben, entsprechend einer Ausbeute von 49,2%. Das erhaltene p-Methoxystilben ist durch geringe Mengen einer Azoverbindung gelb gefärbt, die sich durch Kristallisation aus Methanol nicht vollständig entfernen läßt. Dagegen gelingt dies leicht auf chromatographischem Wege unter Verwendung von Aluminiumoxyd nach Brockmann. Das

20) Pfeiffer, B. 39, 1305 (1906).
21) A. 409, 34, (1915).

Stilben wurde für diesen Zweck in Benzol gelöst. 7,6 g sublimiertes Stilben ergaben so 5,9 g völlig reines p-Methoxystilben vom Schmelzpunkt 136° [22]).

h) Einwirkung von diazotierter Sulfanilsäure auf Zimtsäure.

Reaktionsprodukt:

Natriumsalz der Stilben-p-sulfonsäure,
$C_6H_5.CH{:}CH[1]C_6H_4[4]SO_3Na$.

Angewandt: 28,9 g Natriumsulfanilat.$2H_2O$ in 190 ccm Wasser ($^1/_8$ Mol),
9 g Natriumnitrit.

Diese Lösung tropft man unter Kühlung in
73 g 25%ige Salzsäure ein, worauf sich bald die schwer lösliche Diazosulfanilsäure abscheidet.
18,5 g Zimtsäure ($^1/_8$ Mol) in 225 ccm Aceton,
51,0 g Natriumacetat.$3H_2O$ (0,375 Mole),
5,3 g Cuprichlorid.$2H_2O$.

Aufgefangen: 4,5 g CO_2, ber. 5,5 g; 2,98 l N_2, ber. 2,8 l.

Reaktionstemperatur 30°; Dauer des Versuchs 2 Stunden.

Der entstandene weiße Niederschlag, der aus dem Natriumsalz der Stilben-p-sulfonsäure und aus Zimtsäure bestand, wurde abgesaugt und zur Abtrennung der Zimtsäure mit Äther sorgfältig gewaschen. Erhalten wurden 14,9 g stilben-p-sulfonsaures Natrium = 42,4% der Theorie. Das Salz ist in Wasser, in verdünnten Laugen und verdünnten Säuren sehr schwer löslich. In 100 ccm Wasser lösen sich in der Hitze etwa 0,6 g des Natriumsalzes, das beim Erkalten in büschelförmig angeordneten Nadeln wieder herauskommt. Das Salz beginnt sich bei 259° unter Braunfärbung zu zersetzen. Es enthält kein Kristallwasser.

93,42 mg Substanz lieferten 76,52 mg $BaSO_4$.
$C_{14}H_{11}O_3SNa$; ber. 11,36% S; gef. 11,25% S.

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung wurde das stilbensulfonsaure Natrium durch Alkalischmelze in das p-Oxystilben übergeführt, das nach dem Umkristallisieren aus Dekalin oder Cineol den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 189° besaß [23]).

Durch Auswaschen des Natriumsalzes und Ausäthern des Filtrates wurden insgesamt 8,4 g Zimtsäure zurückgewonnen.

---

22) v. Walther und Wetzlich, J. pr. (2) **61**, 175 (1900).
23) Zincke und Geibel, A. **349**, 111 (1906).

II. EINWIRKUNG VON p-CHLORBENZOLDIAZONIUM-HALOIDEN AUF DERIVATE DER ZIMTSÄURE.

a) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf p-Oxyzimtsäure.

Reaktionsprodukt: p-Chlor-p'-oxystilben,
Cl[4]C_6H_4[1]CH:CH[1]C_6H_4[4]OH.

Angewandt: 6,4 g p-Chloranilin ($^1/_{20}$ Mol),
20 g 25%ige Salzsäure,
10 g Eis,
3,5 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser;
8,1 g p-Oxyzimtsäure ($^1/_{20}$ Mol)[24]),
75 ccm Aceton,
10,2 g monochloressigsaures Natrium (0,087 Mole) aus 8,2 g Monochloressigsäure in 30 ccm Wasser und 7,3 g Natriumbicarbonat,
2,1 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ in 10 ccm Wasser.

Aufgefangen: 1,5 g CO_2, ber. 2,2 g; 1,13 l N_2, ber. 1,12 l.
Reaktionstemperatur 20°; Dauer des Versuchs ¾ Stunden.

Bei der Wasserdampfdestillation wurden Chloraceton und p-Dichlorbenzol nachgewiesen. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Lösung ausgeäthert und die ätherische Lösung zweimal mit 100 ccm 2n-Natronlauge und dann dreimal mit 100 ccm Wasser durchgeschüttelt. Aus der so erhaltenen alkalischen Lösung wurde das p-Chlor-p'-Oxystilben mittels Kohlendioxyd ausgefällt; erhalten 7,0 g = 60,9% der Theorie. Das Filtrat des abfiltrierten Stilbens lieferte beim Ansäuern mit Mineralsäure 0,6 g p-Cumarsäure zurück. Das p-Oxy-p'-Chlorstilben wurde aus Toluol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es wurde so in farblosen Blättchen erhalten, die bei 185,5—186° schmolzen. Die Ausbeute an umkristallisiertem Stilben betrug 6,5 g oder 56,5% der Theorie.

37,54 mg, bezw. 38,96 mg Substanz lieferten 23,46 mg, bezw. 24,48 mg AgCl.

$C_{14}H_{11}OCl$; ber. 15,38% Cl; gef. 15,46 und 15,54% Cl.

Fügt man die Lösung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid zu einer alkalischen Lösung von p-Oxyzimtsäure, so entsteht ein brauner Niederschlag, der in saurer Lösung in rote Kristalle des Azofarbstoffes übergeht.

b) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf p-Methoxyzimtsäure.

Reaktionsprodukt: p-Chlor-p'-methoxy-stilben,
Cl[4]C_6H_4[1]CH:CH[1]C_6H_4[4]OCH_3.

Angewandt: 6,4 g p-Chloranilin ($^1/_{20}$ Mol),
20 g 25%ige Salzsäure,

24) Darstellung der p-Cumarsäure nach Zincke u. Leisse, A. **322**, 224, (1902).

10 g Eis,
3,5 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser,
8,9 g Methoxyzimtsäure [25]),
75 ccm Aceton,
10,2 g monochloressigsaures Natrium, aus 8,2 g Monochloressigsäure in 30 ccm Wasser und 7,3 g Natriumbicarbonat,
2,1 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ in 10 ccm Wasser.

Aufgefangen 0,9 g CO_2, ber. 2,2 g; 1,12 l N_2, ber. 1,12 l.

Reaktionstemperatur 40°; gegen Ende des Versuchs wurde die Temperatur langsam bis auf 60° gesteigert. Dauer des Versuchs 3 Std.

Bei der Wasserdampfdestillation wurden Chloraceton, Monochlorbenzol und p-Dichlorbenzol nachgewiesen. Monochlorbenzol und p-Dichlorbenzol wurden in einer Menge von je 0,6 g erhalten. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde in der bei Versuch I, b geschilderten Weise durchgeführt. Wegen der verhältnismäßig geringen Löslichkeit des Stilbens in Benzol wurde gegenüber Versuch I, b die doppelte Menge Benzol verwandt. Das Rohstilben (8,0 g) ließ sich aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren. Das p-Chlor-p'-methoxystilben kam aus dieser Lösung in farblosen, dünnen Blättchen heraus, die bei 184,5° schmolzen [26]). Die Ausbeute an reinem Stilben betrug 7,6 g, entsprechend 61,2% der Theorie.

55,95 mg, bezw. 57,15 mg Substanz lieferten 33,46 mg, bezw. 33,89 mg AgCl.

$C_{15}H_{13}OCl$; ber. 14,50% Cl; gef. 14,80% und 14,67% Cl.

Aus den sauren Bestandteilen wurden durch Kristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff 2,1 g p-Methoxyzimtsäure zurückgewonnen.

c) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf p-Chlorzimtsäure.

Reaktionsprodukt: p-p'-Dichlorstilben,
Cl[4] C_6H_4[1] CH:CH[1] C_6H_4[4] Cl.

Angewandt: 6,4 g p-Chloranilin ($^1/_{20}$ Mol),
20 g 25%ige Salzsäure und 10 g Eis,
3,5 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser;
9,1 g p-Chlorzimtsäure ($^1/_{20}$ Mol) [27]),
75 ccm Aceton,
10,2 g monochloressigsaures Natrium, aus 8,2 g Monochloressigsäure in 30 ccm Wasser und 7,3 g Natriumbicarbonat,
2,1 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ in 10 ccm Wasser.

25) Darstellung der p-Methoxyzimtsäure nach Rotarski. B. **41,** 1996 (1908).
26) v. Walther und Wetzlich, J. pr. (2) **61,** 197 (1900), beschreiben p-Chlor-p'-methoxystilben als farblose Blättchen, die bei 177,5° schmelzen.
27) vgl. Gabriel und Herzberg, B. **16,** 2039, (1883).

Aufgefangen: 0,7 g CO_2, ber. 2,2 g; 1,12 l N_2, ber. 1,12 l.
Reaktionstemperatur 25— 30°; Dauer des Versuchs 1½ Stunden.

Bei der Wasserdampfdestillation wurden Monochloraceton und 0,5 g p-Dichlorbenzol nachgewiesen. Das Reaktionsprodukt wurde so aufgearbeitet wie bei Versuch I, b beschrieben. Das Rohstilben (3,5 g), ein dunkles Öl, wurde mit Alkohol angerieben. Nach eintägigem Stehen hatte sich das p-p'-Dichlorstilben kristallinisch abgeschieden (1 g). Es wurde zur Reinigung nochmals aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkristallisiert und bildete dann Blättchen vom Schmelzpunkt 177,5° [28]). Die sauren Bestandteile enthielten viel unveränderte p-Chlorzimtsäure.

d) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf m-Oxyzimtsäure.

Reaktionsprodukt: m-Oxy-p'-chlorstilben,
HO[3] C_6H_4.CH:CH.C_6H_4[4]Cl.

Angewandt: 6,4 g p-Chloranilin ($^1/_{20}$ Mol),
20 g 25%ige Salzsäure,
10 g Eis und 3,5 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser;
8,2 g m-Oxyzimtsäure ($^1/_{20}$ Mol)[29]),
75 ccm Aceton,
10,2 g monochloressigsaures Natrium, bereitet aus 8,2 g Monochloressigsäure in 30 ccm Wasser und 7,3 g Natriumbicarbonat,

Aufgefangen: 1,3 g CO_2, ber. 2,2 g; 1,09 l N_2, ber. 1,12 l.
Reaktionstemperatur 18—20°; Dauer des Versuchs 1 Stunde.

Bei der Wasserdampfdestillation traten p-Dichlorbenzol und Monochloraceton auf. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Lösung ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Abtrennung von sauer reagierenden Bestandteilen mit Natronlauge durchgeschüttelt. Das 3-Oxy-4'-chlorstilben wurde mittels Kohlendioxyd aus der alkalischen Lösung ausgefällt, erhalten 5,0 g = 43,4% der Theorie. Zur weiteren Reinigung wurde das Stilben bei 150—155° und einem Druck von 1 mm sublimiert, wobei man kleine, fast farblose Nadeln erhält, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin unter Zusatz von wenig Tierkohle bei 136° schmelzen. An kristallisiertem, reinem 3-Oxy-4'-chlorstilben wurden 1,5 g erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 13% der Theorie.

34,5 mg: 92,60 mg CO_2 und 14,58 mg H_2O.
$C_{14}H_{11}OCl$; ber. 72,87% C; 4,81% H.
gef. 73,20% C; 4,73% H.

---

28) vgl. Späth, M. 35, 473. (1914).
29) Darstellung nach Borsche und Streitberger, B. 37, 4127 (1904).

e) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäurenitril.

α-p-Chlorphenylzimtsäurenitril,
$C_6H_5.CH:C(C_6H_4[4]Cl).CN$.

Angewandt: 12,8 g p-Chloranilin ($^1/_{10}$ Mol),
40 g 25%ige Salzsäure,
14 g Eis,
7,0 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser;
12,9 g Zimtsäurenitril ($^1/_{10}$ Mol)[30]),
120 ccm Aceton,
4,25 g Cuprichlorid.$2H_2O$,
22,0 g Natriumacetat.$3H_2O$.

Aufgefangen: 2,2 l N_2, ber. 2,2 l N_2.

Reaktionstemperatur 20°, gegen Ende der Umsetzung wurde bis auf 35° erwärmt. Dauer des Versuchs 2 Stunden.

Bei der Wasserdampfdestillation wurde Monochloraceton nachgewiesen; unverändertes Zimtsäurenitril befand sich in geringer Menge im Destillat. Das zurückbleibende Reaktionsprodukt wird ausgeäthert, der Äther zur Entfernung von Essigsäure mit Bicarbonat durchgeschüttelt, getrocknet und abdestilliert. Auf diese Weise wurden 21,5 g Rohprodukt erhalten, das der Vakuumdampfdestillation unterworfen wurde. Das α-p-Chlorphenylzimtsäurenitril geht bei einer Badtemperatur von 200° und einem Druck von 20 mm als hellgelbes Öl über, das bald zu hellgelben Nadeln erstarrt. Es wurden 18,4 g reines α-p-Chlorphenylzimtsäurenitril erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 76,5% der Theorie; Schmelzpunkt 112,5—113°, wie auch v. Walther und Wetzlich angegeben haben[5]). Das Nitril kann aus Ameisensäure, Methanol oder Äthanol umkristallisiert werden; es besitzt einen schwachen mandelartigen Geruch.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Natriumacetat durch die äquivalente Menge chloressigsaures Natrium (0,17 Mole) ersetzt. In diesem Falle betrug die Ausbeute an α-p-Chlorphenylzimtsäurenitril 15,35 g = 64% der Theorie.

f) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Zimtsäuremethylester.

α-p-Chlorphenyl-β-chlor-hydrozimtsäuremethylester, $C_6H_5.CHCl.CH(C_6H_4[4]Cl).COOCH_3$.

Angewandt: 12,8 g p-Chloranilin ($^1/_{10}$ Mol),
40 g 25%ige Salzsäure,
16 g Eis,
7,0 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser;

30) Darstellung nach Posner, A. **389**, 117; (1912).
5) J. pr. (2) **61**, 189 (1900).

16,2 g Zimtsäuremethylester ($^1/_{10}$ Mol),
150 ccm Aceton,
23,0 g Pyridinacetat (0,165 Mole), die aus 10 g Eisessig und 13 g Pyridin bereitet und mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt waren,
4,25 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ in 10 ccm Wasser.

Aufgefangen 2,25 l N_2, ber. 2,24 l N_2.
Reaktionstemperatur: Zu Beginn der Reaktion 3°; im Verlaufe der Reaktion wurde die Temperatur langsam bis auf 30° gesteigert. Dauer des Versuchs 3 Stunden.

Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes gingen außer Aceton Monochloraceton, Monochlorbenzol und schließlich unveränderter Zimtsäuremethylester über (2,3 g).

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung zur Abtrennung evtl. durch Verseifung gebildeter saurer Bestandteile mit Sodalösung durchgeschüttelt und nach dem Trocknen das Benzol bei niedriger Temperatur abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt (23,3 g) wurde mit wenig Methanol verrieben und im Eisschrank über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag hatten sich feine Kristalle abgeschieden, die in der Kälte mittels einer Tauchsinternutsche abgesaugt und mit eiskaltem Methanol nachgewaschen wurden. Die körnigen, würfelähnlichen Kristalle stellen fast reinen α-p-Chlorphenyl-β-chlor-hydrozimtsäuremethylester dar und werden am besten aus Benzin (80—90°) umkristallisiert; F 124—124,5°. Es wurden 9,3 g oder 30% der Theorie an reinem Ester erhalten.

Zur Bestimmung des abspaltbaren Chlors wurden 97,32 mg Substanz mit 12 ccm n/2 butylalkoholischer Natronlauge 1½ Stunden gekocht und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor nach Volhard titriert; verbraucht 3,20 ccm n/10 $AgNO_3$-Lösung.

79,47 mg Substanz gaben 73,95 mg AgCl.
$C_{16}H_{14}O_2Cl_2$; ber. aliphatisches Chlor: 11,48%; gef. 11,66%.
ber. Gesamt-Cl: 22,95%; gef. 23,02%.

Versuche, in denen das Pyridinacetat durch Natriumacetat, bezw. Natriumchloracetat ersetzt wurde, lieferten geringere Ausbeuten.

Schließlich wurden auch zwei Versuche mit festem p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid durchgeführt.

Angewandt wurden 10,5 g p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid ($^3/_{50}$ Mole) [31] [32], 90 ccm Aceton, 14,6 g Zimtsäuremethylester ($^9/_{100}$ Mole) und 2,7 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ (0,016 Mole). Reaktionstemperatur 30—35°.

Die Reaktion wird durch die Schwerlöslichkeit des Diazoniumsalzes in Aceton ungünstig beeinflußt. Dadurch erklärt sich die

31) Darst. nach Hantzsch, B. **33**, 2183, (1900).
32) Hirsch, B. **30**, 1152, (1897).

relativ große Menge an p-Dichlorbenzol (4,9 g), die isoliert wurde. Die Ausbeute an reinem, kristallinischem α-p-Chlorphenyl-β-chlor-hydrozimtsäuremethylester vom Schmelzpunkt 124° betrug 5,7 g = 31% der Theorie.

Bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel und Cupriacetat als Katalysator sank die Ausbeute an reinem Ester auf 21%. Auch in diesem Falle ging der größte Teil des Diazoniumsalzes in p-Dichlorbenzol über, das in einer Menge von 70% der Theorie isoliert wurde.

Ein Versuch, p-Chlorbenzoldiazonium-acetat (gewonnen durch Umsetzen des Chlorides mit Silberacetat in Eisessig) an Zimtsäuremethylester zu addieren, führte nicht zum Ziel.

Bei der Hochvakuumdestillation und beim Erhitzen des α-p-Chlorphenyl-β-chlor-hydrozimtsäuremethylesters mit Eisessig und Natriumacetat im Rohr bei 140° entsteht unter Salzsäureabspaltung der α-p-Chlorphenylzimtsäuremethylester. 1,5 g des Esters wurden 3 Stunden mit 2,5 g Natriumacetat und 5 ccm Eisessig auf 140° erhitzt. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde 1 g α-p-Chlorphenylzimtsäuremethylester erhalten. Dieser Ester bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzin (50—60°) farblose lange Nadeln vom Schmelzpunkt 85,5°. Kp_3 170—172°.

29,21 mg Substanz gaben 75,70 mg CO_2 und 12,53 mg H_2O.
Methoxylbestimmung[33]): 35,00 mg Substanz entsprachen 7,69 ccm n/10 Thiosulfatlösung.

Der Ester addiert Brom.

$C_{16}H_{13}O_2Cl$; ber. 70,44% C; 4,81% H; 11,38% OCH_3;
gef. 70,68% C; 4,80% H; 11,36% OCH_3.

Beim Verseifen mit 4n-alkoholischer Kalilauge in der Kälte entsteht aus dem α-p-Chlorphenyl-β-chlor-hydrozimtsäuremethylester unter gleichzeitiger Salzsäureabspaltung die α-p-Chlorphenylzimtsäure. Dieselbe kristallisiert aus Benzin (80—90°) in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 181,5° und ist mit der in Versuch I, c beschriebenen Säure identisch.

115 mg Substanz verbrauchten 4,44 cm n/10 NaOH;
27,46 mg lieferten 70,10 mg CO_2 und 10,55 mg H_2O.

$C_{15}H_{11}O_2Cl$; ber. 69,62% C; 4,29% H; Äquivalent: 258,5;
gef. 69,62% C; 4,30% H; Äquivalent: 259.

g) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumbromid auf Zimtsäuremethylester.

α-p-Chlorphenyl-β-brom-hydrozimtsäure-methylester, $C_6H_5.CHBr.CH(C_6H_4[4]Cl).COOCH_3$.

Angewandt: 12,8 g p-Chloranilin ($^1/_{10}$ Mol),

33) Vjeböck und Brecher, B. 63, 2818, 3207 (1930).

80 g 25%ige Bromwasserstoffsäure (0,248 Mole),
16 g Eis,
7,0 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser;
13,0 g Zimtsäuremethylester ($^2/_{25}$ Mole),
150 ccm Aceton,
16,8 g Natriumacetat.$3H_2O$ (0,123 Mole),
5 g Cupriacetat.H_2O in 20 ccm Wasser suspendiert.

Aufgefangen 2,14 l N_2, ber. 2,24 l N_2. Reaktionstemperatur 30°, zum Schluß 45°; Dauer des Versuchs 2 Stunden.

Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes wurde Bromaceton nachgewiesen und eine Menge von 0,6 g Brombenzol (Kp 155°) isoliert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie bei Versuch II, f. Aus dem Rohprodukt (26,1 g) wurden durch Anreiben mit Methanol und Stehenlassen im Eisschrank 8 g fast reinen α-p-Chlorphenyl-β-brom-hydrozimtsäuremethylesters erhalten, was einer Ausbeute von 26,2% entspricht. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzin (80—90°) wurden taflige Prismen erhalten, die bei 123° schmelzen.

Bestimmung des alipathischen Broms:

89,57 mg Substanz: 2,55 ccm n/10 $AgNO_3$.
26,94 mg Substanz: 53,81 mg CO_2 und 9,53 mg H_2O.
$C_{16}H_{14}O_2ClBr$; ber. 22,60% Br; 54,32% C; 3,96% H.
gef. 22,75% Br; 54,47% C; 3,96% H.

III. VERSUCHE MIT FUMARSÄURE- UND MALEINSÄURE-DIMETHYLESTER.

a) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Maleinsäuredimethylester.

α-p-Chlorphenyl-β-chlor-bernsteinsäure-dimethylester,
$CH_3O.CO.CHCl.CH(C_6H_4[4]Cl).COOCH_3$.

Angewandt: 32,0 g p-Chloranilin ($^1/_4$ Mol),
100 g 25%ige Salzsäure,
50 g Eis,
19 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser;
24 g Maleinsäuredimethylester ($^1/_6$ Mol)[34]),
300 ccm Aceton,
50,6 g Natriumchloracetat (0,434 Mole), bereitet aus 41,0 g Monochloressigsäure in 75 ccm Wasser und 36,5 g Natriumbicarbonat,
10,6 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ in 25 ccm Wasser.

34) Darstellung vgl. Walden, Ph. Ch. **20**, 379, (1896).

Aufgefangen 5,45 l N_2, ber. 5,6 l N_2.
Reaktionstemperatur 10—20°; Dauer des Versuchs 3 Stunden.

Nach der Wasserdampfdestillation, die unterbrochen wurde, als kein p-Dichlorbenzol mehr überging, wurde das Reaktionsprodukt so aufgearbeitet, wie bei Versuch II, f beschrieben. Das erhaltene Rohprodukt wog 38,0 g und wurde mit wenig Methanol angerieben. Nach eintägigem Stehen in der Kälte hatten sich Kristalle abgeschieden, die mittels einer Tauschinternutsche von dem dunklen Öl getrennt und mit eiskaltem Methanol gewaschen wurden. Auf diese Weise wurden 7,5 g (15,4%) Kristalle erhalten, die fast reinen p-Chlorphenyl-chlor-bernsteinsäure-dimethylester darstellten. Nach dem Umkristallisieren aus Methylcyclohexan bildet er rhomboedrische Kristalle, die bei 79° schmelzen. Auch Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff eignen sich zum Umkristallisieren. Er ist in Benzin (80—90°), Methylenchlorid, Acetylentetrachlorid und Perchloräthylen leicht löslich.

5,147 mg Substanz: 9,385 mg CO_2 und 1,920 mg H_2O.
94,6 mg Substanz: 3,26 ccm n/10 $AgNO_3$.
$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$; ber. 49,48% C; 4,15% H; 12,18% aliph. geb. Cl.
gef. 49,71% C; 4,17% H; 12,22% aliph. geb. Cl.

1,72 g p-Chlorphenyl-chlorbernsteinsäure-dimethylester wurden mit 25 ccm 2n-alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler erhitzt. Bei dieser Behandlung entsteht fast quantitativ p-Chlorphenylfumarsäure, die in einer Menge von 1,3 g nach der üblichen Aufarbeitung erhalten wurde. Sie ist in Wasser schwer löslich und läßt sich aus Acetylentetrachlorid, eventuell unter einem geringen Zusatz von Ligroin umkristallisieren. F 222°.

29,4 mg Substanz lieferten 57,03 mg CO_2 und 8,25 mg H_2O.
$C_{10}H_7O_4Cl$; ber. 52,98% C 3,12% H.
gef. 52,90% C; 3,14% H.

1,49 g p-Chlorphenyl-chlorbernsteinsäure-dimethylester wurden mit 25 ccm 2n-alkoholischer Kalilauge versetzt und das Reaktionsgemisch mehrere Stunden geschüttelt. Das nach einem Tag sich abscheidende Salz wurde mit wenig Wasser in Lösung gebracht und das Ganze noch 3 Tage stehen gelassen. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde ein in Wasser schwer löslicher und ein in Wasser leicht löslicher Anteil an sauren Bestandteilen erhalten. Der in Wasser schwer lösliche Anteil enthielt 0,7 g p-Chlorphenylfumarsäure und 0,1 g p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid. Diese beiden Verbindungen lassen sich durch Behandlung mit Methylenchlorid voneinander trennen, in dem p-Chlorphenylfumarsäure praktisch unlöslich ist, während etwa 0,1 g Anhydrid sich in 1 ccm Methylenchlorid lösen. p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid wird am besten aus Ameisensäure umkristallisiert; es bildet fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 146°.

25,7 mg Substanz (Anhydrid): 54,46 mg CO_2 und 6,91 mg H_2O.
$C_{10}H_5O_3Cl$; ber. 57,65% C; 3,04% H.
gef. 57,79% C; 3,01% H.

Der in Wasser lösliche Teil wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Er bestand aus 0,1 g p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid und der gleichen Menge p-Chlorphenylfumarsäure.

Verseifung des dunklen Öles.

Das Filtrat des p-Chlorphenyl-chlorbernsteinsäure-dimethylesters wurde vom Methanol befreit (30,3g). Das Öl wurde mit 150 ccm 3n-Kalilauge in Methanol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht; nachdem 100 ccm Wasser zugesetzt waren, wurde das Methanol abdestilliert und die alkalische Lösung zur Abtrennung der Diazoharze ausgeäthert. Beim Ansäuern der Lösung fielen 6,4 g saure Bestandteile aus, die getrocknet wurden. Zur Reinigung wurden sie in Äthanol gelöst und dann das fünffache Volumen des Äthanols an Benzol zugesetzt. Nach zweitägigem Stehen hatte sich p-Chlorphenylfumarsäure abgeschieden, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Acetylentetrachlorid unter Zusatz von wenig Ligroin den Schmelzpunkt 219° zeigte. Es wurden 2,1 g erhalten, die durch wenig Fumarsäure verunreinigt waren.

165 mg Substanz entsprachen 15,4 ccm n/10 NaOH.
$C_{10}H_7O_4Cl$; ber. Äquivalent: 113,2; gef. 107.

Die von der p-Chlorphenylfumarsäure getrennte Lösung wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand (11,0 g) wurde zweimal mit Methylenchlorid ausgezogen. Es gingen 2,3 g in Lösung, die sich durch die Wasserlöslichkeit größtenteils als Maleinsäure erwiesen. Nur 0,5 g blieben ungelöst und erwiesen sich nach dem Umkristallisieren aus Acetylentetrachlorid als p-Chlorphenylfumarsäure (F 218°). Das in Methylenchlorid Ungelöste wurde in Essigsäure gelöst und mit wenig Ligroin gefällt; nach einmaligem Umkristallisieren aus Acetylentetrachlorid wurden 6,7 g p-Chlorphenylfumarsäure vom Schmelzpunkt 220° erhalten (die analysenreine Substanz schmilzt bei 222°). Bei der alkalischen Verseifung des Öles mit alkoholischer Lauge in der Hitze konnte daher kein p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid isoliert werden.

In diesem Versuch wurden neben 7,5 g p-Chlorphenyl-chlorbernsteinsäure-dimethylester im Ganzen noch 9,3 g p-Chlorphenylfumarsäure erhalten, entsprechend 24,6% der Theorie an p-Chlorphenylfumarsäure.

b) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Fumarsäuredimethylester.

Angewandt: 32,0 g p-Chloranilin (¼ Mol),
100 g 25%ige Salzsäure,
50 g Eis,
19 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser;

24 g Fumarsäuredimethylester ($^1/_6$ Mol)[35][36],
300 ccm Aceton,
50,6 g Natriumchloracetat (0,434 Mole), bereitet aus 41,0 g Monochloressigsäure und 36,5 g Natriumbicarbonat in 75 ccm Wasser,
10,6 g Cuprichlorid.$2H_2O$ in 25 ccm Wasser.

Aufgefangen 5,50 l N_2, ber. 5,6 l N_2.
Reaktionstemperatur 15—20°; Dauer des Versuchs 3 Stunden.

Das Reaktionsgemisch wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, und deren Rückstand in der früher geschilderten Weise aufgearbeitet. Das Rohprodukt (40,7 g) wurde mit wenig Methanol verrieben und in der Kälte stehen gelassen; nach 12 Stunden hatte sich eine reichliche Menge weißer Kristalle abgeschieden, die mittels einer Tauchinternutsche vom dunklen Öl getrennt und mit eiskaltem Methanol ausgewaschen wurden; Gewicht: 20,7 g, entsprechend einer Ausbeute von 42,8% der Theorie. Die Kristalle stellten reinen α-p-Chlorphenyl-β-chlorbernsteinsäuredimethylester dar, der bei 79° schmilzt.

152,62 mg Substanz: 5,27 ccm n/10 $AgNO_3$ und 148,44 mg Substanz: 5,10 ccm $AgNO_3$ (n/10).

$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$; ber. 12,18% aliph. geb. Cl;
gef. 12,24% aliph. geb. Cl;
gef. 12,18% aliph. geb. Cl.

Das Filtrat vom p-Chlorphenyl-chlorbernsteinsäure-dimethylester wurde mit 200 ccm 2n-Kalilauge in Methanol am Rückflußkühler 3 Stunden gekocht. Nach Zusatz von 100 ccm Wasser wurde das Methanol abdestilliert und die alkalische Lösung zur Entfernung der Diazoharze mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Äthers und dem Ansäuern wurden 10,3 g saure Bestandteile erhalten, die in Methanol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Benzol wieder ausgefällt wurden. Nach 24 Stunden war der anfangs flockige Niederschlag kristallinisch geworden. Nach dem Umkristallisieren aus Acetylentetrachlorid unter einem geringen Zusatz von Ligroin wurden 7,8 g fast reiner p-Chlorphenylfumarsäure erhalten, F 219°.

124,0 mg Substanz: 11,08 ccm n/10 NaOH.

$C_{10}H_7O_4Cl$; ber. Äquivalent: 113,2; gef. 112.

Das nach dem Abfiltrieren der p-Chlorphenylfumarsäure erhaltene Filtrat wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Auf diese Weise wurden 4,7 g einer Substanz erhalten, die sich in Alkalien löste. Um festzustellen, ob bei diesem Versuch p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid entstanden war, wurde die Substanz zweimal mit je 50 ccm Methylenchlorid ausgekocht; dabei ging 1,0 g in Lösung. Durch Kristallisation aus Acetylentetrachlorid konnten daraus 0,3 g p-Chlorphenylfumarsäure vom Schmelzpunkt 221° isoliert werden.

35) Ossipow, I. Russ. Ph. Ch. Ges. **11**, 288
36) Anschütz, B. **12**, 2282, (1879).

Der in Methylenchlorid ungelöste Anteil (ca. 3,7 g) wurde nach dem Umkristallisieren aus Acetylentetrachlorid als p-Chlorphenylfumarsäure identifiziert. Schmelzpunkt 218°, erhalten 2,0 g p-Chlorphenylfumarsäure.

Im Ganzen wurden durch die alkalische Verseifung 10,1 g p-Chlorphenylfumarsäure erhalten (26,8% der Theorie).

Umlagerung des p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrids in p-Chlorphenylfumarsäure.

10 g p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid wurden 4 Stunden mit doppelt normaler wässriger Natronlauge am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde eine Probe mit Säure versetzt. Aus der wässrigen Lösung schieden sich beim Stehen Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid bei 146° schmolzen (p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid). Die Hauptmenge wurde mit soviel Ätzkali versetzt, daß die Lösung 4,5 n war. Nach 20stündigem Erhitzen am Rückflußkühler enthielt die Lösung p-Chlorphenylfumarsäure, die von unverändertem p-Chlorphenylmaleinsäureanhydrid durch Behandlung mit Methylenchlorid getrennt wurde. Es wurden 4,3 g p-Chlorphenylfumarsäure vom Schmelzpunkt 219° erhalten.

IV. EINWIRKUNG VON DIAZONIUMSALZEN AUF CROTONSÄURE UND DEREN METHYLESTER.

a) Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Crotonsäure.

α-p-Nitrophenylcrotonsäure,
$CH_3.CH:C(C_6H_4[4]NO_2).COOH$.

Angewandt: 34,5 g p-Nitranilin (¼ Mol), 100 g 25%ige HCl,
50 g Eis,
18 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser;
21,5 g Crotonsäure (¼ Mol),
300 ccm Aceton, 10,6 g $CuCl_2.2H_2O$ in 30 ccm H_2O,
50,5 g Natriumchloracetat, dargestellt aus 41,0 g Monochloressigsäure in 50 ccm Wasser und 36,5 g Natriumbicarbonat (0,434 Mole).

Aufgefangen 0,8 g Kohlendioxyd; ber. 11 g.

Nach Zusatz des Kupferchlorids zum Reaktionsgemisch setzt schon bei 0° eine heftige Stickstoffentwicklung ein, so daß gekühlt werden mußte und es ratsam war, die erste Viertelstunde den Rührer nicht in Gang zu setzen. Zum Schluß wurde die Temperatur bis auf 25° gesteigert. Dauer des Versuchs 1 Stunde.

Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes wurden Nitrobenzol, Monochlorbenzol und p-Chlornitrobenzol (letzteres in einer Menge von 4,0 g) erhalten. p-Nitropropenylbenzol, das entsprechend der Kohlendioxydabspaltung hätte vorhanden sein müssen, konnte nicht gefunden werden. Der Rückstand der Dampfdestillation wurde wie bei Versuch I,b angegeben aufgearbeitet. Aus den sauren Bestandteilen (16,7 g) wurden durch Behandeln mit Benzol 3,5 g an reiner α-p-Nitrophenylcrotonsäure (6,8% der Theorie) erhalten. Die Säure bildet blaßgelbe Prismen, die bei 173,5—174,5° schmelzen.

Stickstoffbestimmung der α-p-Nitrophenylcrotonsäure: 43,22 mg Substanz lieferten 2,61 ccm N_2 bei 24° und 745 mm. $C_{10}H_9O_4N$; ber. 6,77% N, gef. 6,78% N.

Aus den neutralen Bestandteilen (6,5) ließen sich 1,1 g p-p'-Dinitroazobenzol isolieren, das nach dem Umkristallisieren aus Aceton orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 216° bildete [37]).

b) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Crotonsäuremethylester.

α-p-Chlorphenylcrotonsäuremethylester, $CH_3CH{:}C(C_6H_4[4]Cl).COOCH_3$
und
α-p-Chlorphenyl-β-chlor-buttersäuremethylester $CH_3.CHCl.CH(C_6H_4[4]Cl).COOCH_3$.

Angewandt: 64 g p-Chloranilin (½ Mol),
200 g 25%ige Salzsäure,
35 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser;
50 g Crotonsäuremethylester (½ Mol),
600 ccm Aceton,
101 g Natriumchloracetat, dargestellt aus 82 g Monochloressigsäure in 200 ccm Wasser und 73 g Natriumbicarbonat (0,868 Mole),
21,2 g Cuprichlorid.$2H_2O$ in 50 ccm Wasser.
Aufgefangen 10,65 l N_2, ber. 11,2 l N_2.
Reaktionstemperatur 27°; Dauer des Versuchs 10 Stunden.

Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei neben Chloraceton und p-Dichlorbenzol (5 g) reichliche Mengen von unverändertem Crotonsäuremethylester übergingen (12 g).

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation lieferte nach Abtrennung der sauren Bestandteile 46,2 g eines neutralen dunklen Öls, das im Hochvakuum destilliert wurde. Hierbei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion 1 $Kp_{0,1}$ 111—114° 7,8 g gelbes Öl,

37) Zincke und Kuchenbecker, A. 330, 11, 28, (1904).

Fraktion 2 $Kp_{0,1}$ 114—121° 14,2 g gelbes Öl,
Fraktion 3 $Kp_{0,1}$ 121—131° 3,9 g hellbraunes Öl.

Aus der Fraktion 3 scheiden sich beim Stehen orangefarbige Kristalle von p-p'-Dichlorazobenzol ab (Schmelzpunkt 187°)[38]. Aus dem oberhalb 131° (0,1 mm) übergehenden Anteilen ließen sich weitere 1,6 g p-p'-Dichlorazobenzol isolieren.

Die Fraktionen 1, 2 und 3 bestehen aus einem Gemisch von α-p-Chlorphenylcrotonsäuremethylester (A) und α-p-Chlorphenyl-β-chlorbuttersäuremethylester (B); außerdem enthalten sie, wie aus ihrer Farbe hervorgeht, kleine Mengen an p-p'-Dichlorazobenzol.

Da eine Trennung der einzelnen Bestandteile durch Destillation nicht gelang, wurde ihre Zusammensetzung auf analytischem Wege und zwar durch Bestimmung des abspaltbaren Chlors und der Bromaddition ermittelt.

Fraktion 1: 57,36 mg Substanz: 1,87 ccm n/10 $AgNO_3$,
99,98 mg Substanz: 3,12 ccm n/10 $AgNO_3$,
291,43 mg Substanz addierten 34,6 mg Brom.
Fraktion 2: 69,83 mg Substanz: 2,46 ccm n/10 $AgNO_3$,
58,64 mg Substanz: 2,06 ccm n/10 $AgNO_3$,
253,86 mg Substanz addierten 11,46 mg Brom.
Fraktion 3: (Nach Abtrennung der Kristalle von p-p'-Dichlorazobenzol)
76,45 mg Substanz: 2,49 ccm n/10 $AgNO_3$,
265,40 mg Substanz addierten 9,34 mg Brom.

	ber. für $C_{11}H_{11}O_2Cl$, (Verb. A.)	für $C_{11}H_{12}O_2Cl_2$ (Verb. B.)	
absp. Cl.	—	14,36%	
Bromverbr. von 100 mg	76 mg	—	
Gef.	Fraktion 1	2	3
absp. Cl.	11,56%	12,49%	11,58%
	11,53%	12,46%	
Bromverbr. von 100 mg	11,9 mg Br	4,53 mg Br	3,52 mg Br

Hieraus berechnet sich der Gehalt des Gemisches an den beiden Estern in den verschiedenen Fraktionen wie folgt:

	Gehalt an Verb. A. ber. aus dem Bromverbrauch	Gehalt an Verb. B. ber. aus der Menge an absp. Cl.
Fraktion 1	15,64%	80,5%
Fraktion 2	5,95%	87,3%
Fraktion 3	4,65%	80,7%

Durch nochmalige Destillation der Fraktion 2 wurde ein Präparat erhalten, das folgende Eigenschaften hatte: $Kp_{0,1}$ 98—101°, Gehalt an ungesättigtem Ester A 2,0%, Gehalt an gesättigtem Ester

38) Bamberger und Baudisch; B. **42**, 3578, (1909).

B 87,4%. Der Rest bestand aus p-p'-Dichlorazobenzol, da die Fraktion einen Stickstoffgehalt von 1,52% aufwies.

Ausbeuteberechnung:

Die 1. Fraktion	(7,8 g)	mit 80,5% an Verb. B. liefert	6,3 g
Die 2. Fraktion	(14,2 g)	mit 87,3% an Verb. B. liefert	12,4 g
Die 3. Fraktion	(3,9 g)	mit 80,7% an Verb. B. liefert	3,1 g
		Erhalten:	21,8 g

entsprechend 17,7% der Theorie an gesättigtem Ester.

Die 1. Fraktion	(7,8 g)	mit 15,64% an Verb. A. liefert	1,2 g
Die 2. Fraktion	(14,2 g)	mit 5,95% an Verb. A. liefert	0,9 g
Die 3. Fraktion	(3,9 g)	mit 4,65% an Verb. A. liefert	0,2 g
			2,3 g

entsprechend 1,1% der Theorie an ungesättigtem Ester.

c) Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Crotonsäuremethylester.

α-p-Nitrophenyl-crotonsäure,
$CH_3.CH:C(C_6H_4[4]NO_2).COOH$.

Angewandt: 34,5 g p-Nitranilin (¼ Mol),
100 g 25%ige Salzsäure,
50 g Eis,
18 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser,
21,4 g Crotonsäuremethylester (0,214 Mole),
300 ccm Aceton,
50,5 g Natriumchloracetat, bereitet aus 41,0 g Monochloressigsäure in 100 ccm Wasser und 36,5 g Natriumbicarbonat (0,434 Mole),
10,6 g Cuprichlorid.$2H_2O$.

Die Stickstoffentwicklung ist zu Beginn der Reaktion sehr stark, so daß mit Eiswasser gekühlt werden mußte und der Rührer erst nach einer Viertelstunde in Gang gesetzt wurde. Die Reaktionstemperatur wurde anfangs auf 10° gehalten und erst gegen Schluß auf 24° gesteigert.

Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes wurden 6,07 g Monochloraceton und 0,6 g p-Chlornitrobenzol (F 83°) erhalten. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde in der früher beschriebenen Art durchgeführt. Erhalten wurden 31,6 g Rohprodukt, das bei der Destillation im Hochvakuum 11,7 g eines gelbbraun gefärbten Öles vom Siedepunkt 180—185° und 1 mm lieferte. Da das Öl keine Kristallisationsneigung besaß, wurde es durch 4tägiges Stehenlassen mit der doppelten Menge 2,5 n alkoholischer Kalilauge verseift. Die in üblicher Weise isolierte Säure bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tier-

kohle schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 173,5—174,5° und erwies sich identisch mit der aus Crotonsäure und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erhaltenen α-p-Nitrophenylcrotonsäure. Ausbeute an reiner Säure: 4 g = 9% der Theorie.
Äquivalentbestimmung: 159,3 mg Substanz: 7,83 ccm n/10 NaOH; 60,77 mg Substanz: 3,70 ccm N_2 bei 24° und 745 mm.
$C_{10}H_9O_4N$; Äquivalent: ber. 207; N ber. 6,77%;
Äquivalent: gef. 204; N gef. 6,83%.

d) Einwirkung von o-p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid auf Crotonsäuremethylester.

α-o-p-Dichlorphenyl-β-chlor-buttersäure,
$CH_3.CHCl.CH(C_6H_3[2,4]Cl_2).COOH$.
Angewandt: 20,25 g o-p-Dichloranilin ($^1/_8$ Mol),
100 g 36%ige Salzsäure (1 Mol),
10,0 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser.

Die erhaltene stark saure Diazoniumsalzlösung wurde durch vorsichtiges Eintropfenlassen einer Auflösung von 26,2 g NaOH in 100 ccm Wasser neutralisiert.
12,5 g Crotonsäuremethylester ($^1/_8$ Mol),
200 ccm Aceton,
23,1 g Natriumchloracetat, bereitet aus 18,7 g Monochloressigsäure in 50 ccm Wasser und 16,5 g Natriumbicarbonat (0,198 Mole),
5,3 g Cuprichlorid.$2H_2O$ in 10 ccm Wasser.

Aufgefangen: 2,65 l N_2, ber. 2,8 l N_2.
Reaktionstemperatur 20—30°; Dauer des Versuchs 2 Stunden.

Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes traten Monochloraceton, 1,3-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol (Kp 230°) auf. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde so ausgeführt wie bei Versuch II, f beschrieben. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 18,8 g, die der Destillation im Hochvakuum unterworfen wurden; aufgefangen wurde eine Fraktion vom Siedepunkt 130—140° und 0,1 mm, die 9,6 g wog. Da der Ester nicht kristallin zu erhalten war, wurde er mit alkoholischer 2,5 n KOH in der Kälte verseift. Die in üblicher Weise isolierte Säure bildet bei der Kristallisation aus Benzin (80—90°) farblose Prismen vom Schmelzpunkt 124,5—125° und erwies sich durch die Analysen als α-o-p-Dichlorphenyl-β-chlor-buttersäure. Erhalten wurden 7,5 g, entsprechend 22,4% der Theorie.

61,62 mg Substanz: 99,30 mg AgCl, 57,63 mg Substanz: 91,60 mg AgCl; 85,15 mg Substanz: 3,18 ccm n/10 $AgNO_3$.
$C_{10}H_9O_2Cl_3$; ber. 39,78% Gesamt-Cl; 13,36% aliphat. Cl;
gef. 39,80% Gesamt-Cl; 13,24% aliphat. Cl;
39,40% Gesamt-Cl.

V. EINWIRKUNG VON p-CHLORBENZOLDIAZONIUMCHLORID AUF PHENYLPROPIOLSÄURE UND IHREN METHYLESTER.

a) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Phenylpropiolsäure.

α-p-Chlorphenyl-β-chlor-zimtsäuremethylester, $C_6H_5.CCl:C(C_6H_4[4]Cl).COOCH_3$.

Angewandt: 12,8 g p-Chloranilin ($^1/_{10}$ Mol),
40 g 25%ige Salzsäure,
20 g Eis,
7,0 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser;
14,6 g Phenylpropiolsäure [39]) ($^1/_{10}$ Mol),
150 ccm Aceton,
22,0 g Natriumacetat.$3H_2O$ (0,16 Mole),
4,25 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ in 15 ccm Wasser.

Aufgefangen: 2,2 l N_2, ber. 2,24 l N_2; Kohlendioxyd trat nicht auf. Reaktionstemperatur 29—30°; Dauer des Versuchs 5½ Stunden.

Bei der Wasserdampfdestillation gingen außer Aceton 1,7 g p-Dichlorbenzol und auffallend wenig Monochloraceton über. Die Trennung des Dampfdestillationsrückstandes in neutrale und saure Bestandteile erfolgte in der üblichen Weise. Aus den neutralen Bestandteilen konnten durch Anreiben mit Eisessig 0,1 g p-p'-Dichlorazobenzol in Form orange gefärbter Kristalle vom Schmelzpunkt 188° [38]) isoliert werden.

Da es nicht gelang, die entstandene Säure (13 g) in kristallinischer Form zu erhalten, wurde sie durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge in den Methylester übergeführt. Der erhaltene Ester wurde im Hochvakuum destilliert und lieferte 5 g eines hellgelben Öles vom Siedepunkt 160—165° und 0,1 mm, aus dem sich nach dem Versetzen mit wenig Methylalkohol beim Stehen im Eisschrank 2,4 g einer kristallinischen Substanz abschieden, die sich als α-p-Chlorphenyl-β-chlor-zimtsäuremethylester erwiesen. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol bildet der Ester farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 63°.

104,43 mg Subst.: 97,12 mg AgCl; 23,24 mg Substanz: 6,70 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ (F= 0,962) (Viehböck).

Bromtitration: 201,35 mg Substanz entsprachen 13,0 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ (F = 1,00).

$C_{16}H_{12}O_2Cl_2$; ber. 23,1% Cl; 10,10% OCH_3; 52 mg Br/100 mg Sbst.
gef. 23,0% Cl; 10,30% OCH_3; 52,2 mg Br/100 mg Sbst.

---

38) Bamberger und Baudisch, B. **42**, 3578, (1909).
39) Michael B. **34**, 3648, (1901).

b) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Phenylpropiolsäuremethylester.

Angewandt: 12,8 g p-Chloranilin ($^1/_{10}$ Mol),
40 g 25%ige Salzsäure,
20 g Eis,
7,0 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser;
16,0 g Phenylpropriolsäuremethylester[40]) ($^1/_{10}$ Mol),
Kp_{13} 132—134°.
150 ccm Aceton,
22,0 g Natriumacetat.$3H_2O$ (0,16 Mole),
4,25 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ in 10 ccm Wasser.
Aufgefangen: 2,20 l N_2, ber. 2,24 l N_2.
Reaktionstemperatur 30°; Dauer des Versuchs 1½ Stunden.

Bei der Wasserdampfdestillation gingen mit dem Aceton 2,69 g Chloraceton über. Die Aufarbeitung des Dampfdestillationsrückstandes erfolgte wie früher. Das Rohprodukt (20,8 g) wurde mit wenig Methanol verrieben. Hierbei wurden 3,6 g einer kristallinischen Substanz erhalten, die sich als α-p-Chlorphenyl-β-chlorhydro-zimtsäuremethylester erwies. Ausbeute 11,7% der Theorie. Das Reaktionsprodukt schmolz, aus Methanol umkristallisiert bei 124° und zeigte keine Schmelzpunktdepression mit dem aus Zimtsäuremethylester und p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid erhaltenen Ester. Der Ester addiert kein Brom. Bei der alkalischen Verseifung in der Kälte wurde α-p-Chlorphenylzimtsäure vom Schmelzpunkt 181,5° erhalten; die Säure zeigte keine Schmelzpunktdepression mit dem bereits bei Versuch I, c und Versuch II, f beschriebenen Produkt.

Das Filtrat des α-p-Chlorphenyl-β-chlor-hydro-zimtsäuremethylesters wurde vom Methanol befreit und mit wenig Eisessig verrieben; nach zweitägigem Stehen hatten sich 0,5 g p-p'-Dichlorazobenzol vom Schmelzpunkt 187,5° in Form orangeroter Kristalle abgeschieden.

VI. EINWIRKUNG VON DIAZONIUMHALOIDEN AUF ACETON.

Wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt, bilden sich bei der Einwirkung von Diazoniumchloriden und -Bromiden auf Aceton Monochlor-, bezw. Monobromaceton in reichlicher Menge. Die Grundlage für die weitere Untersuchung dieser Reaktion bildet die

Quantitative Bestimmung von Monochlor- und Monobromaceton mit Fehlingscher Lösung.

Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung[15]):

$$CH_3.CO.CH_2Hlg + 2CuO + 2NaOH = CH_3.CHOH.COONa + Cu_2O + NaHlg.$$

40) Liebermann und Sachse, B. **24,** 2589, (1891).
15) Zincke, B. **13,** 2344 (1880).

Das ausfallende Kupferoxydul wird an der Luft geglüht und als Kupferoxyd gewogen. Nach der Gleichung entsprechen 1 Mol Cu_2O, bezw. 2 Mole CuO 1 Mol Monochlor-, bezw. Monobromaceton. (Monochloraceton: Molekulargewicht: 92,5; Monobromaceton: Molekulargewicht: 137).

Die gesuchte Menge x an Monochloraceton und y an Monobromaceton berechnet sich demnach:

$$x = \frac{92{,}5 \,.\, gCuO}{2 \,.\, 79{,}57} = 0{,}584 \,.\, gCuO;$$

$$y = \frac{136 \,.\, gCuO}{2 \,.\, 79{,}57} = 0{,}859 \,.\, gCuO;$$

Die Durchführung der Bestimmung des Monochloracetons (Monobromacetons) geschah folgendermaßen:

Das bei der Einwirkung des Diazoniumsalzes auf Aceton erhaltene Reaktionsgemisch wurde so lange mit Wasserdampf destilliert, bis eine Probe der übergehenden Flüssigkeit Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert. Das Destillat wird mit reinem Aceton auf 250 ccm, bei großen Mengen Chloraceton auf 500 ccm, aufgefüllt. 25 ccm, bezw. 50 ccm dieser Lösung werden analysiert. Man pipettiert die zu untersuchende Probe in 100 ccm Fehlingsche Lösung, die 6,9 g Kupfervitriol, 5 g Ätznatron und 14 g Seignettesalz enthält*). Das Reaktionsgefäß versieht man mit einem Ableitungsrohr und absteigendem Liebigkühler und erhitzt die Reaktionsmischung auf dem Wasserbad, bis kein Aceton mehr übergeht und der rote Niederschlag von Cu_2O sich abgesetzt hat. Dies ist im allgemeinen nach 1 Stunde der Fall. Die Lösung läßt man auf etwa 50° erkalten, filtriert das Kupferoxydul durch einen Porzellansintertiegel und wäscht es mit 20 ccm destilliertem Wasser und einmal zur Entfernung von p-Dichlorbenzol oder sonstiger organischer Substanz mit 5 ccm Alkohol. Das Kupferoxydul wird an der Luft geglüht und der Niederschlag als CuO gewogen.

Um die Genauigkeit der beschriebenen Methode zur Bestimmung von Chloraceton festzustellen, wurde eine acetonische Lösung von bekanntem Gehalt an Chloraceton hergestellt.

Frisch destilliertes Chloraceton wurde in 3 möglichst großen, mit Kapillarrohr versehenen Kugeln genau eingewogen. Die Kugeln wurden unter 50 ccm reinem Aceton zerdrückt und die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. Zur Kontrolle des Gehaltes an Chloraceton wurden zwei Chlorbestimmungen ausgeführt.

1,40 ccm Lösung: 0,76 n/10 $AgNO_3$ — 10,68 ccm Lösung: 5,78 ccm n/10 $AgNO_3$.

*) Die gewöhnlich verwendete Fehlingsche Lösung enthält nur 8 g Seignettesalz in 100 ccm; die Verwendung der erhöhten Menge Seignettesalz hat sich als zweckmäßig erwiesen.

10 ccm der Lösung enthalten demnach 50,2 mg, bezw. 50,1 mg im Mittel 50,15 mg Chloraceton.

I.	2,46 ccm Chloraceton-Lösung	lieferten	21,10	mg CuO,
II.	9,35 ccm Chloraceton-Lösung	lieferten	79,9	mg CuO,
III.	22,92 ccm Chloraceton-Lösung	lieferten	197,0	mg CuO,
IV.	36,00 ccm Chloraceton-Lösung	lieferten	305,0	mg CuO.

10 ccm der Lösung	I.	II.	III.	IV.
enthalten mg Chloraceton	50,2	50,0	50,2	49,5

a) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid auf Aceton.

Bei den folgenden Versuchen wurde stets $^1/_{10}$ Mol Diazoniumsalzlösung verwandt, die aus $^1/_{10}$ Mol p-Chloranilin, 0,275 Molen Salzsäure (25%ig), 20 g Eis und $^1/_{10}$ Mol Natriumnitrit in 15 ccm Wasser bereitet war. Die Diazolösung wurde mit 120 ccm Aceton versetzt.

1) Versuch ohne Salzzusatz (kein Natriumacetat, kein Kupfersalz); Neutralisation des größten Teiles der überschüssigen Säure durch Natronlauge (die Lösung enthielt noch 0,012 Mole HCl). Temperatur: 55°.

gef. 2,261 und 2,280 g CuO, entsprechend 1,320 g Chloraceton: **14,35%** der Theorie.

2) Versuch ohne weiteren Zusatz (kein Natriumacetat, kein Kupfersalz), 0,075 Mole überschüssige Salzsäure. Temperatur: 58°.

gef. 2,090 und 2,092 g CuO, entsprechend 1,235 g Chloraceton: **13,35%** der Theorie; isoliert: 0,2 g Chlorbenzol.

3) Versuch ohne Salzzusatz (Na-acetat und Kupfersalz fehlen), Zusatz von 22,5 g 36,5%iger HCl zu der ursprünglichen Diazolösung, entsprechend 0,3 Molen freier HCl. Reaktionstemperatur: 61°; Dauer des Versuchs 5 Stunden.

gef. 2,138 und 2,137 g CuO, entsprechend 1,242 g Chloraceton = **13,4%** der Theorie.

4) Die ursprüngliche Diazoniumsalzlösung wurde mit Natriumacetat (22,0 g = 0,16 Mole), versetzt. Reaktionstemperatur: 45°.

gef. 1,050 und 1,061 g CuO, entsprechend 0,62 g Chloraceton = **6,65%** der Theorie.

5) Die ursprüngliche Diazoniumsalzlösung wurde mit Kupfer(2)chlorid (4,25 g) versetzt. Die Lösung enthielt 0,075 Mole freier Salzsäure. Reaktionstemperatur 45°.

gef. 3,92 g CuO, entsprechend 2,29 g Chloraceton = **24,9%** der Theorie.

6) Außer 4,25 g Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ wurden zu der ursprünglichen Diazolösung 82,5 g 36%ige Salzsäure hin-

zugefügt; demnach befanden sich 0,90 Mole freier Salzsäure in Lösung. Reaktionstemperatur 38°.

gef. 2,32 und 2,31 g CuO, entsprechend 1,35 g Chloraceton = **14,6%** der Theorie.

7) Zu der ursprünglichen Diazolösung wurden 0,16 Mole Natriumacetat.$3H_2O$ und 0,025 Mole Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$ zugesetzt. Reaktionstemperatur 30°.

gef. 7,08 und 7,09 g CuO, entsprechend 4,13 g Chloraceton = **44,6%** der Theorie. Außerdem wurden 0,7 g Monochlorbenzol isoliert.

8) Zu der ursprünglichen Diazosalzlösung wurden 4,25 g Cuprichlorid.$2H_2O$ und 23,0 g Pyridinacetat (bereitet aus 13 g Pyridin und 10 g Eisessig [0,165 Mole]) zugesetzt. Reaktionstemperatur 31°.

gef. 7,06 und 7,07 g Kupferoxyd, entsprechend 4,12 g Monochloraceton = **44,6%** der Theorie.

9) **Umsetzung von festem p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid mit Aceton**[31]) [32]).

Angewandt: 0,015 Mole festes p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid,
0,005 Mole (0,9 g) Kupfer(2)chlorid.$2H_2O$,
30 ccm Aceton.

Reaktionstemperatur 30°.

gef. 165 und 165,1 mg CuO, entsprechend 96,2 mg Chloraceton = **6,8%** der Theorie.

b) Einwirkung von p-Chlorbenzoldiazoniumbromid auf Aceton.

Angewandt: 12,8 g p-Chloranilin ($^1/_{10}$ Mol),
79 g 25%ige Bromwasserstoffsäure (0,244 Mole),
16 g Eis,
7 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser.
150 ccm Aceton,
5 g Cupriacetat.H_2O (0,025 Mole), die mit 10 g 25%iger Bromwasserstoffsäure behandelt wurden,
20,3 g Natriumacetat.$3H_2O$ (0,15 Mole).

Reaktionstemperatur 21—22°.

gef. 6,18 und 6,16 g CuO, entsprechend 5,30 g Bromaceton = **38,9%** der Theorie.

c) Der Einfluß einiger Substituenten in der Diazoverbindung auf die Bildung von Monochloraceton.

1) Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Aceton.

Angewandt: 9,3 g Anilin ($^1/_{10}$ Mol),

31) u. 32) Darstellung des festen p-Chlorbenzoldiazoniumchlorids: Hirsch, B, **30**, 1152 (1897) und Hantzsch, B. **33**, 2183. (1900).

40 g 25%ige Salzsäure,
16 g Eis und 7 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser.
150 ccm Aceton,
4,25 g Cuprichlorid.$2H_2O$ in 10 ccm Wasser,
22,0 g Natriumacetat.$3H_2O$ (0,16 Mole).
Reaktionstemperatur 25—26°.

gef. 4,51 und 4,51 g CuO, entsprechend 2,63 g Monochloraceton = **28,4%** der Theorie.

2) Einwirkung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Aceton.
Angewandt: 13,8 g p-Nitranilin ($^1/_{10}$ Mol),
40 g 25%ige Salzsäure,
16 g Eis und 7 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser.
150 ccm Aceton,
4,25 g Cuprichlorid.$2H_2O$ in 10 ccm Wasser,
22,0 g Natriumacetat.$3H_2O$.
Reaktionstemperatur 21°.

gef. 6,57 und 6,58 g CuO, entsprechend 3,84 g Monochloraceton = **41,5%** der Theorie.

Nitrobenzol wurde in einer Menge von 0,9 g erhalten.

3) Einwirkung von o-p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid auf Aceton.
Angewandt: 20,25 g o-p-Dichloranilin ($^1/_8$ Mol),
100 g 36%ige Salzsäure (1 Mol),
10 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser.
Die stark saure Diazoniumsalzlösung wurde durch Eintropfenlassen von 26,2 g Natriumhydroxid in 100 ccm Wasser nach und nach neutralisiert,
200 ccm Aceton,
5,3 g Cuprichlorid.$2H_2O$ in 15 ccm Wasser,
27,0 g Natriumacetat.$3H_2O$ (0,198 Mole).
Reaktionstemperatur 51°.

gef. 12,83 g und 12,83 g CuO, entsprechend 7,49 g Monochloraceton = **64,8%** der Theorie.

Bei einem zweiten ganz gleichartig durchgeführten Versuch wurden 6,1 g 1,3-Dichlorbenzol isoliert, Kp $_{740}$ 171°.

4) Einwirkung von p-Methoxybenzoldiazoniumchlorid auf Aceton.
Angewandt: 12,3 g p-Anisidin ($^1/_{10}$ Mol),
40 g 25%ige Salzsäure,
16 g Eis und 7 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser.
150 ccm Aceton,
4,25 g Cuprichlorid.$2H_2O$ in 10 ccm Wasser,
22,0 g Natriumacetat.$3H_2O$.
Reaktionstemperatur 43°.

gef. 2,93 und 2,93 g CuO, entsprechend 1,71 g Monochloraceton = **18,5%** der Theorie.

LITERATUR-VERZEICHNIS.

Abkürzungen:

A. = Liebigs Annalen der Chemie,
Am. Soc. = Journal of the American Chemical Society,
B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft,
Bl. = Bulletin de la Société Chimique de France,
C. = Chemisches Zentralblatt,
C. r. de l'acad. d. s. = Comptes rendus de l'Académie des Sciences,
Gazzetta = Gazetta Chimica Italiana,
I. Russ. Ph. Ch. Ges. = Journal der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft.
J. pr. = Journal für praktische Chemie,
M. = Monatshefte für Chemie,
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie,

1. K. H. Meyer, A. **398**, 74 (1913); B. **47**, 1745, (1914).
2. Dilthey, J. pr. **142**, 184 und 185 (1935).
3. Deutsche Patentanmeldung Sch. 108 001 IV c/12/o; H. Meerwein und K. van Emster.
4. Jolles, Gazzetta, 66, S. 204, (1936).
5. v. Walther und Wetzlich, J. pr. (2) **61**, 189 (1900).
6. Fittig, A. **195**, 135 (1879).
7. Einhorn, B. **16**, 2211 (1883).
8. Kvalnes, Am. soc. **56**, 2478 (1934).
9. Hantzsch, B. **33**, 2166 (1900).
10. von Schoutissen, Am. Soc. **55**, 451 (1933).
11. Wieland, A. **514**, 145 (1934).
12. A. Detoeuf, Bl. (4) **31**, 102, 169 (1921).
13. Pastureau und Bader, C. r. de l'acad. d. s. **182**, 527 (1926).
14. Dakin, Cohen, Daufresne, Kenyon, C. **1916**, II, 1047.
15. Zincke, B. **13**, 2344 (1880).
16. Mann, B. **14**, 1646 (1881).
17. v. Walther und Wetzlich, J. pr. (2) **61**, 196 (1900).
18. Pfeiffer, Sergiewskaja, B. **44**, 1107, (1911).
19. v. Walther und Wetzlich, J. pr. (2) **61**, 181 (1900).
20. Pfeiffer, B. **39**, 1305 (1906).
21. Störmer und Prigge, A. **409**, 34, (1915).
22. v. Walther und Wetzlich, J. pr. (2), **61**, 175 (1900).
23. Zincke und Geibel, A. **349**, 111 (1906).
24. Zincke und Leise, A. **322**, 224 (1902).
25. Rotarski, B. **41**, 1996 (1908).
26. v. Walther und Wetzlich, J. pr. (2) **61**, 197 (1900).
27. Gabriel und Herzberg, B. **16**, 2039 (1883).
28. Späth, M. **35**, 473 (1914).
29. Borsche und Streitberger, B. **37**, 4127 (1904).
30. Posner, A. **389**, 117 (1912).
31. Hantzsch, B. **33**, 2183 (1900).
32. Hirsch, B. **30**, 1152 (1897).
33. Vjeböck und Brecher, B. **63**, 2818, 3207 (1930).
34. Walden, Ph. Ch **20**, 379, (1896).
35. Ossipow, I. Russ. Ph. Ch. Ges. **11**, 288.
36. Anschütz, B. **12**, 2282, (1879).
37. Zincke und Kuchenbecker, A. **330**, 11, 28 (1904).
38. Bamberger und Baudisch, B. **42**, 3578 (1909).
39. Michael, B. **34**, 3648, (1901).
40. Liebermann und Sachse, B. **24**, 2589, (1891).

LEBENSLAUF

Am 4. Oktober 1912 wurde ich, Ernst-Eberhard Büchner, zu Düsseldorf-Oberkassel als Sohn des Fabrikanten Ernst Richard Büchner und seiner 1938 verstorbenen Ehefrau Elisabeth Katharina, geb. Ernst geboren. Ich bin evangelischer Konfession, habe die deutsche Staatsangehörigkeit und bin rein arischer Abstammung.

Von Ostern 1919 bis Weihnachten 1920 erhielt ich Privatunterricht und besuchte dann bis Ostern 1921 die Vorschule des Reformrealgymnasiums an der Rethelstraße zu Düsseldorf, wo ich Ostern 1921 in die Sexta eintrat. Von Ostern 1924 bis Ostern 1930 besuchte ich das staatliche Prinz-Georg-Reform-Realgymnasium zu Düsseldorf, das ich Ostern 1930 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Sommersemester 1930 an widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität zu Marburg (Lahn). Nach einsemestriger Unterbrechung des Studiums nahm ich es im Sommersemester 1931 wieder auf und legte am 28. Februar 1934 in Marburg das 1. Verbandsexamen ab. Vom Sommersemester 1934 bis Sommersemester 1935 besuchte ich die Ludwig-Maximilians-Universität zu München, wo ich am 8. Oktober 1935 das 2. Verbandsexamen ablegte (Verbandszeugnis Nr. 21 809). Vom 17. Oktober 1935 bis Mitte Oktober 1937 war ich mit der Abfassung der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Am 22. Dezember 1937 bestand ich die mündliche Doktorprüfung. Seit dem 15. Oktober 1937 habe ich eine Assistentenstelle an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe bei Herrn Professor Dr. R. Criegee inne.

Meine akademischen Lehrer in Marburg waren: Baars, Bersin, Criegee, Grüneisen, Hasse, Jaeck, Kolbe, Mahr, Meerwein, Neumann, Reiff, Strecker, Thiel, Tomaschek, Ulrich, Weigel. Meine akademischen Lehrer in München waren: Bertho, Dane, Fajans, Fromherz, Gossner, Hönigschmid, Prandtl, Schmidt, Schwab, Wieland, Wulff. Ihnen allen sage ich meinen herzlichsten Dank; insbesondere meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Meerwein, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine stete Anteilnahme und Hilfsbereitschaft zu großem Dank verpflichtet. Auch einer Hohen Philosophischen Fakultät der Universität (Marburg), die mich aus den Mitteln der Zincke-Stiftung unterstützte, sage ich an dieser Stelle meinen Dank.